JAN 23 1947

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

48. BAND HEFT 2 DEZEMBER 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik. Chem. (B)

Inhalt.

Seite

K. Bradács und *L. Kahovec*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung. (Eingegangen am 8. 10. 40) 63

L. Kahovec und *H. Waßmuth*, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 8. 10. 40) 70

R. Kaischew, Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle. (Eingegangen am 14. 10. 40) 82

Ernst Kordes, Ionenradien und periodisches System. II. Mitteilung: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen. (Eingegangen am 30. 10. 40) 91

Helmut Rötger, Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silicatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR. (Eingegangen am 19. 7. 40) 108

Adolf Smekal, Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 10. 40) 114

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Conrad Weygand und *Rudolf Gabler*, Deutung der Klär- und Umwandlungspunkte-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallinflüssigen Substanzen. 2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 19. 11. 40.)

Karl Hauffe, Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 11. 40.)

J. Stauff und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral. (Eingegangen am 25. 11. 40.)

Dr. Carl Leiss, Berlin-Steglitz, Feuerbachstr. 26 (frühere Feldstraße 10)

Physikalisch-optische Instrumente

wie

Spektral-Apparate, Spektrometer, Spektrographen mit **Glas-Quarz-** und **Fluorit-Optik,**

Monochromatoren für das **sichtbare, ultraviolette** und **ultrarote Gebiet,**

Röntgen-Spektrographen und **-Röhren** nach **Prof. M. Siegbahn,**

Linsen u. **Prismen** usw. aus **Glas, Quarz, Fluorit, Kalkspat** usw. zu billigst. Preisen

Quarz-Spektrograph (Modell B)

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung.

Von

K. Bradács und L. Kahovec.

(Eingegangen am 8. 10. 40.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Butadien mit normaler und großer Dispersion nochmals aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Das so verbesserte und erweiterte Versuchsmaterial wird diskutiert. Alle Eigenschaften des Schwingungsspektrums lassen sich zwanglos und vollständig erklären, wenn man annimmt, daß das Molekül in starrer trans-Form vorliegt. — Die Versuche, Änderungen dieser Form für in verschiedenen Mitteln gelöstes Butadien nachzuweisen, verlaufen negativ.

Das RAMAN-Spektrum des Butadiens $H_2C{:}CH \cdot HC{:}CH_2$ wurde unseres Wissens bisher nur ein einziges Mal, und zwar vor 10 Jahren von DADIEU und KOHLRAUSCH[1]) aufgenommen; doch wurde nur mit ungefiltertem Licht erregt. Vor 3 Jahren haben BARTHOLOMÉ und KARWEIL[2]) das Absorptionsspektrum im langwelligen (23 bis 3 μ, 450 bis 3300 cm^{-1}) Ultrarot mitgeteilt; aus diesen beiden Beobachtungen, von denen sich die erste auf verflüssigtes, die zweite auf gasförmiges Butadien bezieht, glaubten sie herauslesen zu können, daß in der Mehrzahl (75 %) der Moleküle die beiden Molekülhälften gegeneinander frei rotieren, während der Rest in trans-Form vorliegt und Pendelschwingungen um die $C{-}C$-Achse ausführt.

Uns will scheinen, als ob die Begründung dieser weitreichenden Aussage alles andere als zwingend ist; z. B. ist es eine für die Beweisführung notwendige Voraussetzung, daß die den Deformationsschwingungen der Kette zugeordneten Frequenzen 513 (RAMAN) und 520 (Ultrarot) als entartet angesehen werden. Nichts berechtigt aber zu dieser Ansicht, so lange nicht mindenstens für die RAMAN-Frequenz 513 völlige Depolarisation nachgewiesen wurde.

Angesichts dieser Sachlage schien es uns von Interesse, einerseits die Aufnahmen des RAMAN-Spektrums mit verbesserten Mitteln zu

[1]) A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1637.
[2]) E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 442.

wiederholen, andererseits die Polarisationsverhältnisse desselben zu bestimmen. Endlich stellten wir uns die Aufgabe außer der homogenen Substanz auch Butadien in Lösungen zu spektroskopieren, da von chemischer Seite die Vermutung geäußert wurde, daß die Molekülform je nach dem Lösungsmittel verschieden sein könnte.

Die Möglichkeit zu dieser Untersuchung wurde uns geboten durch die freundliche Überlassung einer größeren Menge stabilisierten Butadiens im verflüssigten Zustand seitens der I. G. Leverkusen; wir sprechen Herrn Dr. Otto Bayer unseren besten Dank aus. Gleicherweise haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken.

I. Das Raman-Spektrum des homogenen Butadiens.

Vor den Aufnahmen wurde die Substanz jeweils vom Stabilisator abdestilliert. Es wurden auf den Platten Nr. 3127 und 3170 Aufnahmen mit Filter (nur das blaue *Hg*-Triplett erregt), auf Nr. 3155 eine Aufnahme mit Filter „C" (unterdrücktes Ultraviolett) gemacht und die Ergebnisse mit den seinerzeit ohne Filter auf Pl. 272 erhaltenen kombiniert. Endlich wurde eine Aufnahme im großen Zeiß-Apparat (mit hoher Dispersion) durchgeführt. Aus den bei normaler Dispersion gemessenen 41 Streulinien wurde das folgende Raman-Spektrum abgeleitet.

513 (4), 907 (2b), 1200 (4), 1276 (4), 1303 (2), 1437 (4), 1635 (10), 3000 (5), 3088 (1).

Darin ist die Linie 1303 (2) gegenüber der ersten Aufnahme neu hinzugekommen; von *Hgk* erregt trat sie zwar auch schon auf Pl. 272 auf, wurde aber damals nicht zugeordnet, da die analoge Linie *Hge*-1303 wegen Überdeckung mit *Hgk*-3088 unsicher war. Außer den oben angegebenen gesicherten Linien wurden noch, jedoch nur von *Hge* erregt, die folgenden sehr schwachen und in ihrer Realität nicht ganz gesicherten Frequenzen auf mehreren Aufnahmen gefunden.

344 (00b), 600 (00), 717 (00), 1021 (0), 1763 (0).

Bei der Aufnahme mit großer Dispersion ergab sich erstens, daß die breite und verwaschene Linie 907 (2b) deutlich aufspaltet in 899 (1) und 914 (2), und daß zweitens wiederum Andeutungen für Linien bei 338, 1030 und 1782 sich bemerkbar machen; dagegen konnten trotz der für das Auffinden schwacher Linien günstigen Verhältnisse die Frequenzen 600 und 717 nicht bestätigt werden.

Tabelle 1. Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum des Butadiens.

ω	Mittelwerte		Pl. 536		Pl. 537	
	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
513 (4)	0·41	25	0·41	25	p	—
907 (2b)	0·82	11	0·81	11	0·83	11
1200 (4)	0·43	37	0·44	33	0·42	41
1276 (4)	0·25	32	0·22	28	0·29	35
1303 (2)	p	—	—	—	p	—
1437 (4)	0·42	24	0·46	22	0·39	25
1635 (10)	0·18	161	0·17	161	0·19	161
3000 (5)	p	—	p	—	p	—

Mit der REITZschen[1]) Apparatur wurden ferner zwei Polarisationsmessungen ausgeführt. Pl. 536 wurde 24, Pl. 537 wurde 13 Stunden exponiert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen für $\varrho \equiv i(\sigma)/i(\pi)$ und für $J = i(\sigma) + i(\pi)$ (die I-Werte sind an der Frequenzstelle 1635 aneinander angeglichen) sowie die Mittelwerte zusammengestellt. Die wichtigste Aussage dieser Tabelle ist die, daß außer der depolarisierten Doppellinie 907 (2b) alle anderen polarisiert sind.

Da also $\omega = 513$ eine polarisierte Linie ist, kann sie nicht zu einer entarteten Schwingung gehören und es entfällt damit der Hauptgrund für die Annahme freier Rotation, bei der sich die Kohlenstoffkette im Mittel über die Lebensdauer eines Schwingungsquants wie eine lineare Kette verhält und entartete Knickschwingungen aufweist. Andererseits sind depolarisierte Linien vorhanden, woraus folgt, daß mindestens ein Symmetrieelement, im vorliegenden Fall also mindestens eine Symmetrieebene vorhanden sein muß. Das Molekül kann dann nur entweder in der cis- oder in der trans-Form vorliegen oder es können beide Formen vertreten sein. Alle Atome liegen in ein und derselben Ebene.

Zu dem 10-atomigen Molekül gehören insgesamt 24 Schwingungsformen; bezeichnet man die Kettenfrequenzen mit ω und Γ, je nachdem die Schwingungen in der Molekülebene oder senkrecht zu ihr erfolgen, und bezeichnet man die CH-Frequenzen mit $\nu(CH)$, $\delta(CH)$, $\gamma(CH)$, je nachdem ob es sich um Valenz- oder um Deformationsschwingungen in der Ebene und senkrecht zur Ebene handelt, dann teilen sich die 24 erwarteten Frequenzen ein in:

$$\Gamma + 5\omega_i + 6\gamma(CH) + 6\delta(CH) + 6\nu(CH).$$

[1]) A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275.

Im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} sind dann für die cis-Form (alle Schwingungen sind aktiv im RAMAN-Spektrum) 18 Frequenzen zu erwarten, wogegen nur 9 oder 10 gesicherte beobachtet wurden. Schon dieser Befund spricht gegen das Vorhandensein der cis-Form, sei es allein oder neben der trans-Form. Noch stärkere Hinweise erhält man durch Heranziehung der Absorptionsmessung (vgl. Tabelle 3). Es ist zwar nicht so, daß man, so wie BARTHOLOMÉ und KARWEIL, auf Grund der Beobachtung von vornherein behaupten könnte, daß „die Hälfte der Banden nur im Ultrarot, die andere nur im RAMAN-Effekt aktiv ist". Denn, wie Tabelle 3 zeigt, fallen mindestens drei von acht Ultrarot-Grundschwingungsbanden (Nr. 14, 16, 18) so nahe mit RAMAN-Linien zusammen, daß man nicht sagen kann, ob der geringe Frequenzunterschied reell oder auf die ungenaue Frequenzbestimmung bei der Absorptionsmessung zurückzuführen ist. Jedoch zeigt Tabelle 3, daß es mindestens fünf polarisierte RAMAN-Linien (Nr. 6, 8, 9, 10, 12) gibt, die in Absorption nicht beobachtet wurden. In der zur cis-Form gehörigen Symmetriegruppe C_{2v} sind aber alle polarisierten RAMAN-Linien auch aktiv im Ultrarot. Somit gelangt man zu dem Schluß, daß das Butadienmolekül in der trans-Form vorliegt, die zur Symmetriegruppe C_{2h} (nicht zur „Symmetrieklasse S_2 oder i", wie BARTHOLOMÉ und KARWEIL annehmen) gehört. Die Symmetrieeigenschaften der zu erwartenden 24 Schwingungsformen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Symmetrieeigenschaften der Schwingungen von trans-Butadien.

Symmetriegruppe C_{2h}						Abzählung der Ketten- und CH-Schwingungen				
Klasse	C^2	σ_z	i	Auswahl						
A_g	s	s	s	p	ia	ω_1	ω_2	ω_3	$3\delta(CH)$	$3\nu(CH)$
A_u	s	as	as	v	M_z	Γ		$3\gamma(CH)$		
B_g	as	as	s	dp	ia			$3\gamma(CH)$		
B_u	as	s	as	v	$M_\perp$	ω_4	ω_5		$3\delta(CH)$	$3\nu(CH)$

Für die Zwecke der Zuordnung der beobachteten Frequenzen (Tabelle 3) zu den Schwingungsformen dient erstens der Vergleich mit den Forderungen von Tabelle 2 und zweitens die Erwartung, die man bezüglich der Frequenzhöhen aussprechen kann. Es hat z. B. BURKARD[1]) die ebenen Schwingungen verschieden gewinkelter Vierer-

[1]) O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

ketten $O{:}CH \cdot HC{:}O$ mit konjugierter Doppelbindung nach den Formeln des einfachen Valenzkraftsystemes (S.P.E. Erg.-Bd. S. 67/68, Nr. 10 und 11) mit den Konstanten $F(C \cdot C) = 4{\cdot}45$; $f(C{:}O) = 10$; $d = 0{\cdot}4 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $M(C+H) = 13$; $m(O) = 16$ gerechnet. Wenn dies auch nicht ganz dem vorliegenden Fall entspricht, so erhält man bei dem Näherungscharakter des ganzen Verfahrens doch ungefähre Erwartungswerte. Für $\beta = 71°$ interpoliert man aus seinen Kurven: $\omega_1(C{:}C) = 1620$; $\omega_2(C \cdot C) = 1090$; $\omega_3 = 390$; $\omega_4(C{:}C) = 1540$; $\omega_5 = 310$. ω_3 und ω_5 sind Deformations-, ω_1, ω_2 und ω_4 Valenzschwingungen der Kette; bemerkenswert ist, daß die Rechnung in diesem Falle $\omega_4 < \omega_1$ liefert, während es sonst meist umgekehrt ist.

Was die zu erwartenden CH-Frequenzen anbelangt, so sei auf die in den Vinylderivaten, und zwar speziell in $H_2C{:}CH \cdot CH_3$ (Diskussion bei KAHOVEC und KOHLRAUSCH)[1]) auftretenden Werte verwiesen:

$\gamma(CH) \sim 600$?; $\gamma(CH) \sim 900$; $\gamma(CH) \sim 1000$; $\delta(CH) \sim 1100$ (?);
$\delta(CH) \sim 1300$; $\delta(CH) \sim 1420$; $\nu(CH) \sim 3000$; $\nu(CH) \sim 3080$;
$\nu(CH) \sim 3100$.

Bei der Kopplung zweier Vinylgruppen zum Butadienmolekül treten diese Frequenzen infolge Resonanzaufspaltung doppelt auf und sind zur Hälfte RAMAN-, zur Hälfte Ultrarotaktiv (Tabelle 2).

Tabelle 3. Deutung des Schwingungsspektrums von Butadien.

RAMAN		Zuordnung		Ultrarot		Zuordnung	
1.	340 (00, ?)	A_u?	I?				
2.	513 (4, 0·41)	A_g	ω_3	14.	520 (20)	B_u	ω_5
3.	899 (1, dp)	B_g	$\gamma(CH)$	15.	665 (1)	A_u	$\gamma(CH)$
4.	914 (2, dp)	B_g	$\gamma(CH)$	16.	912 (100)	A_u	$\gamma(CH)$
5.	1025 (0, ?)	B_g	$\gamma(CH)$	17.	1010 (70)	A_u	$\gamma(CH)$
6.	1200 (4, 0·43)	A_g	ω_2				
7.	1276 (4, 0·25)	A_g	$\delta(CH)$	18.	1285 (2)	B_u	$\delta(CH)$
8.	1303 (2, p)	A_g	$\delta(CH)$	19.	1385 (7)	B_u	$\delta(CH)$
9.	1437 (4, 0·42)	A_g	$\delta(CH)$	20.	1470 (2)	B_u	$\delta(CH)$
10.	1635 (10, 0·18)	A_g	ω_1	21.	1590 (22)	B_u	ω_4
11.	1782 (00, ?)	A_g	$513 + 1276$	22.	1785 (5)	B_u	$1276 + 520$
12.	3000 (5, p)	A_g	$\nu(CH)$	23.	2705 (3)	B_u	$1435 + 1285$
13.	3088 (1, ?)		$\nu(CH)$				

Die Gegenüberstellung von Beobachtung, Auswahlregel (Tabelle 2) und Erwartung für die Frequenzverteilung im Ketten- und CH-

[1]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 165.

Spektrum führte zu der in Tabelle 3 getroffenen Zuordnung. Hierzu ist noch zu bemerken: Erstens werden die von BARTHOLOMÉ und KARWEIL als Obertöne aufgefaßten Linien Nr. 15 und 18 hier als Grundtöne angesehen; es ist nämlich gar nicht so „leicht" eine andere Deutung zu finden, da sämtliche ersten Obertöne aller vier Klassen der Tabelle 2, ebenso wie die Kombinationen $A_g + B_g$ und $A_u + B_u$ in Absorption inaktiv sind. Dagegen ist die Kombination $A_g + B_u$ (Nr. 22 und 23) ultrarot aktiv, ebenso wie $A_g + A_g$ (Nr. 11) in Streuung aktiv ist. Zweitens würde die Zuordnung der schwachen und nicht ganz gesicherten Linie Nr. 1 zu I' eine Durchbrechung der Auswahlregel bedeuten, da die Klasse A_u nur in Absorption aktiv ist (jedoch reichen die Absorptionsmessungen nicht unter 450 cm^{-1}); es ist aber sowohl eine solche Durchbrechung (Beobachtung an der Flüssigkeit!) als auch Nichtrealität der Linie möglich; auf die Deutung dieser Linie ist kein Gewicht zu legen. Drittens: Die Linie Nr. 5 kann auch als Oberton $1025 \sim 2 \cdot 513$ erklärt werden. Viertens: $\omega_2 = 1200$ bedeutet einen sehr hohen Wert für die „$C \cdot C$-Schwingung"; einerseits aber gibt auch die Rechnung (siehe oben) den bereits hohen Wert 1090, andererseits könnte ein schwacher Resonanzausgleich zwischen Formen mit verschiedener Lage der Doppelbindung die $C-C$-Bindung verfestigen.

Wir glauben nicht, daß gegen die Aussagen der Tabelle 3 ernstliche Einwände zu machen sind, und kommen zu dem Ergebnis, daß die Annahme, Butadien besitzt die trans-Form, alle beobachteten Eigenschaften des Schwingungsspektrums zwanglos und vollständig erklärt.

II. Die RAMAN-Spektren von gelöstem Butadien.

Sowohl das Gelöste (Butadien) als die verwendeten Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Hexan) wurden vor der Auflösung in der üblichen Art sorgfältigst gereinigt. Die gemessenen Frequenzen der zum gelösten Butadien gehörigen Linien sind in Tabelle 4 zusammengestellt; in der ersten Spalte sind die am homogenen Butadien gefundenen zum Vergleich angegeben; in den folgenden Spalten bedeutet der am Kopf derselben angegebene Bruch x/y, daß x Gramm Butadien in y Gramm Lösungmittel gelöst wurden.

Das Ergebnis ist in bezug auf die Frequenzhöhen völlig negativ: Es tritt bei der Auflösung keine die Versuchsgenauigkeit übersteigende

Tabelle 4.

RAMAN-Spektren von Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln.

homogen	Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff		Dioxan	
	2·98	1·21	2·4	0·9	1·4	0·33
	8·38	8·90	9·4	9·1	4·2	3·78
513 (4)	514 (4)	510 (3/2)	510 (2)	512 (1)	512 (2)	511 (1)
908 (2 b)	910 (2 b)	906 (1/2 b)	907 (1 b)	906 (1 b)	908 (0 b)	908 (0 b)
1200 (4)	1201 (5)	1197 (5/2)	1201 (3)	1201 (2)	1202 (4)	1203 (4)
1276 (4)	1276 (4)	1277 (1/2)	1277 (3)	1276 (3)	1277 (2)	1277 (1)
1303 (2)	1306 (0)	—	1309 (1)	—	1303 (2)	1303 (2)
1437 (4)	1437 (4)	1435 (5/2)	1434 (3)	1435 (3)	1438 (3)	1437 (3)
1635 (10)	1632 (12)	1634 (9)	1633 (11)	1635 (8)	1634 (8)	1635 (8)
3000 (5)	3003 (2)	3005 (1)	2999 (3)	2999 (1)	3006 (1)	3007 (1)
3088 (1)	3087 (0)	3086 (1)	3088 (1)	3089 (1)	3089 (1/2)	3089 (1/2)

Methanol	Äthanol	Äther	Aceton	Hexan
0·5	0·35	0·6	1·35	1·15
3·15	4·75	4·85	4·9	3·65
512 (1)	513 (1)	512 (2)	512 (2)	509 (2)
906 (0 b)	904 (0 b)	906 (1 b)	905 (1 b)	906 (1/2 b)
1198 (1)	1201 (3)	1204 (4)	1199 (3)	1200 (2)
1276 (1)	1276 (2)	1274 (3)	1278 (3)	1270 (2)
—	—	1306 (0)	—	1301 (2)
1438 (1)	1437 (3)	1433 (3)	1437 (3)	1436 (2)
1635 (4)	1635 (4)	1635 (8)	1634 (8)	1636 (4)
2998 (1)	3006 (1/2)	3000 (1)	3004 (2)	2999 (3)
3084 (1/2)	3089 (0)	3087 (1/2)	3088 (1)	3085 (1/2)

Frequenzänderung auf. In bezug auf die Intensitätsverhältnisse sind hier und da Abweichungen feststellbar; doch müßte angesichts der Schwierigkeit, die Intensitäten auf verschiedenen Platten vergleichbar zu schätzen, eine genauere Methode angewendet werden, bevor man den Abweichungen Gewicht zusprechen kann.

Insgesamt ergibt sich, daß das Butadienspektrum und damit auch die Gestalt des Butadienmoleküls in den hier verwendeten Lösungsmitteln und innerhalb der Versuchsgenauigkeit unverändert bleibt.

Graz, 215. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids.

Von

L. Kahovec und **H. Waßmuth.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 40.)

Es werden Beobachtungen über die Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum des flüssigen Formamids und die RAMAN-Spektren des homogen oder zusammen mit Salzen kristallisierten sowie des gelöste Salze enthaltenden flüssigen Formamids mitgeteilt. Nach einer Analyse des Spektrums des flüssigen Formamids werden die spektralen Änderungen besprochen, die beim Übergang zu andern Zuständen infolge Veränderung der Assoziation eintreten.

Das flüssige Formamid zeigt bekanntlich in vielen physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Wasser. Beide Substanzen haben ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstanten ($H_2O \ldots \varepsilon = 80$; $H \cdot CO \cdot NH_2 \ldots \varepsilon = 84$) und sind ausgezeichnete Lösungsmittel für polare Verbindungen. Aus Salzlösungen können wegen des hohen Dissoziationsvermögens die Metalle elektrolytisch abgeschieden werden. Salze schwacher Basen werden in Formamid „amidolysiert", so wie sie in Wasser hydrolysiert werden. Weiter nehmen Salze ebenso Formamid auf, wie sie Wasser als „Kristallwasser" binden. Endlich sind beide Substanzen hochgradig assoziiert.

Nun weiß man (vgl. S.R.E. Erg.-Bd. S. 177) vom RAMAN-Spektrum des Wassers, daß es je nach dem Aggregatzustand verschieden ist entsprechend dem niedrigsten Assoziationsgrad im Dampf und dem höchsten im Eis. Man weiß, daß das Spektrum der Flüssigkeit, wieder wegen der Veränderung der Assoziationsverhältnisse, temperaturabhängig ist und durch Zusatz von Salzen verändert wird. Endlich unterscheidet sich im Spektrum auch Kristallwasser von gewöhnlichem Wasser.

Die Aufgabe, die wir uns stellten, war nun: Erstens die noch ausstehenden Polarisationsmessungen an homogenem flüssigem Formamid durchzuführen und zweitens zu untersuchen, ob ähnlich wie beim Wasser auch beim Formamid das Spektrum je nach den äußeren Bedingungen verschieden ist; es sollte also der Einfluß der Temperatur, des Zusatzes von Salzen und des Überganges zum festen Zustand, und

zwar sowohl zum homogen als zu dem mit Salzen krystallisierten Formamid, untersucht werden.

Diese Problemstellung war gegeben und ihre Bearbeitung im Gange, als eine Veröffentlichung von SAKSENA[1]) erschien, in der ein ganz ähnliches Ziel angestrebt wird: SAKSENA teilt Messungen des Polarisationszustandes sowie Beobachtungen am homogenen Formamid bei verschiedenen Temperaturen (25° bis 144°) und Beobachtungen an in Wasser gelöstem Formamid (50% und 25%) mit. Wir konnten daher von einer Untersuchung des Temperatureinflusses — er ist nach SAKSENA sehr gering und bewirkt nur (das Gebiet der *NH*-Valenzfrequenzen wurde aber dabei nicht erfaßt) eine Verschiebung der Frequenz 1309 nach 1302 — absehen. Es wurden also außer den Polarisationsmessungen Aufnahmen am festen Formamid und an Lösungen von *KCl*, $NaNO_3$, KNO_3, *NaBr*, *NaJ*, *LiCl* durchgeführt. Von Salzen, die mit Formamid kristallisieren, konnten trotz vieler Versuche bisher nur $NaBr \cdot 2{\cdot}5$ Formamid und $Na_2HPO_4 \cdot {}^1/_2$ Formamid erhalten und spektroskopiert werden. Außer einer kurzen Bemerkung bei SIDGWICK[2]) ist nämlich in der Literatur über solche Salze nichts zu finden, während Salze mit Kristallacetamid in größerer Anzahl beschrieben worden sind.

I. Experimentelles.

a) Homogenes Formamid. Nach dreimaliger Destillation im Hochvakuum wurden in der Normalapparatur je eine Aufnahme mit und ohne Filter (Pl. Nr. 3123 $t=8$ und 3124 $t=5$) gemacht. Es ergab sich nichts Neues gegenüber den von REITZ und WAGNER[3]) mitgeteilten Resultaten. Das feste Formamid wurde in einer a. a. O. demnächst zu beschreibenden Apparatur bei ungefähr $-10°$ spektroskopiert. Da dabei mit *Hgk* erregt wurde, waren die tieferen Frequenzen durch einen sehr starken Untergrund maskiert. Ergebnisse in Tabelle 2.

Die Polarisationsmessungen wurden in der REITZschen[4]) Anordnung durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von zwei Aufnahmen (Pl. 534, $t=37$; Pl. 535, $t=48$ Stunden) zusammengestellt.

b) Salzlösungen. Es wurden jeweils die bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen untersucht. Die Lösungen wurden (abgesehen von der *NaJ*-Lösung) mit einem Adsorptionsmittel versetzt, 10 Minuten auf 50° erwärmt und nach dem Abkühlen filtriert. Als Adsorptionsmittel wurde anfänglich Aktivkohle verwendet; doch trat dann häufig, wahrscheinlich wegen geringer Verunreinigung (*Fe*?), bei Belichtung Zersetzung ein. Später wurde statt der Aktivkohle Silikagel zugesetzt,

[1]) B. D. SAKSENA, Proc. Indian Acad. (A) **11** (1940) 53. [2]) N. V. SIDGWICK, The Organic Chemistry of Nitrogen, S. 141. [3]) A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339. [4]) A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275.

das sich besser bewährte. Die Filtration erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit zuerst durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (Poren ⌀ 40 bis 90 μ) um die Hauptmenge des Adsorptionsmittels zurückzuhalten, hierauf durch ein zweites feinporiges Filter (G 4). Die anfängliche Verwendung von Blaubandfiltern führte zu sehr starkem Untergrund in der Aufnahme. Die Filtrierapparatur gestattete die Abnahme eines Vorlaufes vor der Füllung des RAMAN-Rohres.

Die Zahl der hier in Frage kommenden Salze ist gering, da die der Schwermetalle ausscheiden; sie geben mit Formamid schwerlösliche Verbindungen, z. B. $Zn(CH_2ON)_2$. Weiter zeigten die Versuche, daß auch die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums mit Formamid Niederschläge geben und daher für die Herstellung von Lösungen unbrauchbar sind. Die Verwendung von Ammonsalzen wurde vermieden wegen der störenden Überlagerung der *NH*-Frequenzen der Ammoniumgruppe. Es bleiben also nur die Alkalisalze übrig, von denen aber, wie sich herausstellte, die Salze des Lithiums, das ja in seinen Eigenschaften den Erdalkalimetallen ähnelt, ebenfalls ausscheiden. Von den restlichen Alkalisalzen wurden nur die leicht zugänglichen *Na*- und *K*-Verbindungen herangezogen und von diesen nur solche, die sich hinreichend gut lösen; wenig löslich sind, z. B. $NaCl$, Na_2SO_4, K_2SO_4, Na_2HPO_4.

1. $NaNO_3$ in Formamid: Löslichkeit 1·5 g in 7 cm³; Pl. 3125, m. F., $t=8$; Aufnahme o. F. wegen Zersetzung unmöglich.

2. KNO_3 in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6·8 cm³; Pl. 3141, m. F., $t=8$; Aufnahme o. F. wieder unmöglich.

3. $NaBr$ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 3·2 cm³; Pl. 3137, m. F., $t=8$; Pl. 3138, m. F. C., $t=5$; bei Aufnahme o. F. wieder Zersetzung.

4. KBr in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6 cm³; Pl. 3149, m. F., $t=8$; Pl. 3148, m. F. C., $t=5$, Pl. 3150, o. F., $t=5$.

5. NaJ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 4 cm³; Pl. 3164, m. F., $t=8$; Pl. 3165, m. F. C., $t=5$; bei Aufnahme o. F. Jodabscheidung durch die Einwirkung des ultravioletten Lichtes.

6. KCl in Formamid: Löslichkeit 1 g in 15 cm³; Pl. 3128, m. F., $t=8$; bei Aufnahme o. F. tritt Zersetzung ein.

7. $LiCl$ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6 cm³; Pl. 3172, m. F., $t=8$; bei Belichtung o. F. tritt Zersetzung ein.

Die Messungsergebnisse (gegebenenfalls nach Abzug der zum Anion gehörigen Frequenzen) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

c) Die Salze mit Kristallformamid. Aus den in Abschnitt b) dargelegten Gründen kommen auch hier nur Verbindungen mit Alkalimetallen in Frage. Da, wie bereits erwähnt, über solche Salze keine genaueren Angaben in der Literatur gefunden werden konnten, mußten zahlreiche vergebliche Versuche gemacht werden, bis die Darstellung einiger weniger gelang. Es wurden in dieser Hinsicht untersucht: $NaCl$, KCl, $NaBr$, KBr, NaJ, Na_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2HPO_4, $LiCl$. Nur mit $NaBr$, Na_2HPO_4 und $LiCl$ konnten formamidhaltige Kristalle gewonnen werden.

Die Herstellung geschah derart, daß mit den gereinigten Substanzen bei 150° gesättigte Lösungen angesetzt und diese langsam erkalten gelassen wurden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit war infolge der hohen Viscosität der Lösungen sehr gering; es bedurfte mehrerer Tage, im Falle des Na_2HPO_4 sogar Wochen, um eine

genügende Menge von Kristallen abzuscheiden. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und die Kristalle zur Entfernung des anhaftenden Formamids im Vakuum bei höchstens 60° getrocknet. Bei dieser Temperatur gaben die untersuchten Salze noch kein Kristallformamid ab.

Zur Bestimmung der Menge des gebundenen Formamids wurde eine Einwaage von ungefähr 1·5 g im Vakuum über den Schmelzpunkt bei gleichzeitigem Durchsaugen eines schwachen getrockneten Luftstromes erhitzt. Aus der Differenz der Wägungen erhält man den Formamidgehalt. — Die Eigenschaften der dargestellten Salze sind folgende:

1. $NaBr \cdot 2{\cdot}5$ Formamid; Fp. 65°; äußerst hygroskopisch, so daß Absaugen und Umfüllen zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit in einem geschlossenen Kasten mit $CaCl_2$-Füllung erfolgen mußte.

2. $Na_2HPO_4 \cdot 0{\cdot}5$ Formamid; Fp. 203·5°; nicht hygroskopische, stark lichtbrechende, ziemlich harte Kristalle.

3. Produkt aus $LiCl$ und Formamid; Fp. 262°; nicht hygroskopisch. Bei der Bestimmung des Formamidgehaltes nach der oben beschriebenen Methode trat zum Teil Zersetzung, zum Teil Sublimation ein. Da auch schon bei der Bereitung des Salzes aus Formamid und $LiCl$ in der Hitze HCl entwich, muß man annehmen, daß es sich in diesem Falle nicht um ein Salz mit Kristallformamid, sondern um eine Verbindung handelt.

Diese drei kristallisierten Substanzen wurden in den beiden im hiesigen Institut verwendeten Festkörperapparaturen spektroskopiert, von denen die eine (F_1, Aufstrahlungsmethode, Reitz)[1]) mit *Hge*-, die andere (F_2, Durchstrahlungsmethode, gekreuzte Filter) mit *Hgk*-Erregung arbeitet. Die Aufnahmebedingungen für diese sehr schlecht streuenden Kristallpulver waren:

1. Für $NaBr$: Pl. F_1 483, $t=59$; Pl. F_2 213, $t=43$; schwache Spektren.

2. Für Na_2HPO_4: Pl. F_1 488, $t=44$; Pl. F_2 217, $t=48$; sehr schwache, unvollständige Spektren.

3. Für $LiCl$: Pl. F_1 487, $t=48$; Pl. F_2 216, $t=48$; schwache Spektren.

Für gelöstes Na_2HPO_4 fanden Simon und Fehér[2]) nur die Phosphathauptlinie bei $\sim 900\ cm^{-1}$; für K_2HPO_4 geben sie an: 400 (m), 532 (m), 867 (s), 980 (st), 1092 (s), 1236 (s). Von diesen Linien treten im $Na_2HPO_4 \cdot 0{\cdot}5$ Formamidkristall nur 934 (3b) und 1090 (2b) auf; erstere wird dem Phosphation, letztere jedoch wegen ihrer großen relativen Intensität dem Formamid zuzuordnen sein. Die Messungsergebnisse findet man weiter unten in Tabelle 2.

II. Die Raman-Spektren und ihre Diskussion.

Die bei den Einzelmessungen gefundenen ϱ-Werte der Tabelle 1 stimmen im allgemeinen hinreichend miteinander überein. Die Intensitätsangaben sind an der Stelle der Linie Nr. 8 angeglichen; ihre Übereinstimmung ist noch besser. Die Numerierung der Linien ent-

[1]) A. W. Reitz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 181. [2]) A. Simon und F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289.

Tabelle 1. Polarisationsmessungen an Formamid.

Nr.	Frequenz	Mittel		Pl. 534, 37 Std.		Pl. 535, 48 Std.	
		ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	210 (2, Bd.)	*dp*	—	*dp*	—	*dp*	—
3	605 (4b)	0·52	13	0·60	13	0·44	12
8	1096 (4sb)	0·38	19	0·38	19	0·37	19
9	1312 (6sb)	0·38	24	0·39	24	0·37	24
11	1390 (9s)	0·28	35	0·30	35	0·26	34
13	1588 (2b)	0·34	9	0·33	9	0·35	9
14	1674 (4sb)	0·40	13	0·37	12	0·43	13
17	2884 (3sb)	0·54	20	*p*	—	0·54	20

spricht der von Tabelle 2; in dieser sind die am flüssigen Formamid von SAKSENA (loc. cit.) und REITZ und WAGNER (loc. cit.) gemessenen RAMAN-Spektren zusammengestellt mit den von uns an festem (−10°) und Kristallformamid beobachteten.

In den Flüssigkeitsspektren sind die Linien Nr. 2, 5, 6, 10 und 12 strittig bzw. unsicher. SAKSENA gibt z. B. an, daß die Linie Nr. 6 nicht *e*-1002, sondern *k*-2772 sei, da sie bei Abfilterung von *Hgk* verschwindet; dagegen fanden sowohl REITZ und WAGNER als KOHLRAUSCH und PONGRATZ[1]) diese Linie von *Hge* erregt auch auf Aufnahmen mit gefiltertem Licht. Dafür fehlt die Linie Nr. 10 in allen Grazer Aufnahmen und es wäre möglich, daß es sich bei SAKSENAs Befund um *Hgf*-1398 handelt. Bezüglich der NH_2-Valenzfrequenzen finden REITZ und WAGNER nur zwei schlecht ausgeprägte Maxima bei etwa 3180 und 3350. Die Ergebnisse der ϱ-Messungen stehen in qualitativer Übereinstimmung; leider gelang es uns nicht den Depolarisationsgrad der schwachen Linie Nr. 7 auch nur schätzungsweise zu bestimmen.

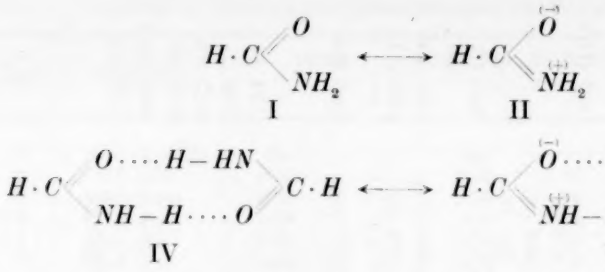
Bei der Diskussion der Spektren übernehmen wir zunächst die von REITZ und WAGNER aufgestellte Arbeitshypothese; nach ihr hat man es in den flüssigen Amiden mit einem Gemisch von monomeren (I ↔ II) und polymeren (z. B. dimeren, IV ↔ V) Molekülen zu tun. In beiden Fällen tritt Mesomerie zwischen der klassischen Amid- (I bzw. IV) und der Zwitterionenform (II bzw. V) ein; der dabei entstehende Ausgleich zwischen der *CO*-Doppel- und der *CN*-Einfachbindung soll in den polymeren Molekülen leichter eintreten, so daß in diesen die Störung der klassischen Amidform stärker sei.

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176.

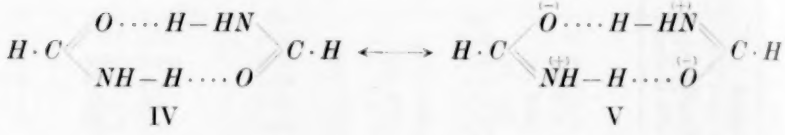
Tabelle 2. RAMAN-Spektren des Formamids, $H \cdot CO \cdot NH_2$.

Tabelle 2. RAMAN-Spektren des Formamids. $H \cdot CO \cdot NH_2$.

Nr.	Zuordnung	Homogenes Formamid			Kristallformamid		*Li*-Salz
		SAKSENA flüssig	Graz flüssig	Graz fest	*NaBr* + 2·5 Form.	Na_2HPO_4 + 0·5 Form.	
1	?	200 (3b, *dp*)	210 (2, Band, *dp*)	94 (8b??)	—	—	—
2	—	—	507 (0)		—	—	508 (1b?)
3	ω_3, ω_3'	603 (4, *p*)	605 (4b, 0·52)		590 (1)	616 (0)	—
4	$\delta_2(NH_2)$	700 (0?)	691 (0)		—	681 (0)	—
5	—	780 (0?)	—	Untergrund	—	758 (0)	—
6	$\gamma_2(NH_2)$?	—	1002 (1)		—	—	948 (1)
7	$\gamma(CH)$	1050 (2b, *dp*)	1050 (1)		—	—	—
8	$\gamma_1(NH_2)$	1095 (7b, *p*)	1096 (4sb, 0·38)	1134 (3)	1075 (2b)	1090 (1sb)	1091 (1b)
9	ω_2, ω_2'	1309 (10sb, *p*)	1312 (6sb, 0·38)	1362 (2b)	1308 (4b)	1300 (00)	1329 (1b)
10	—	1341 (2s, *p*)	—	—	—	—	—
11	$\delta(CH)$	1391 (15s, *p*)	1390 (9s, 0·28)	1397 (3)	1388 (3)	1377 (00)	1398 (2b)
12	—	—	1489 (00)	—	—	—	—
13	ω_1'	1594 (2, *p*)	1588 (2b, 0·34)	1596 (00b)	1590 (0)	—	—
14	ω_1	1672 (2b, *p*)	1674 (4sb, 0·40)	verdeckt	1676 (0)	—	1713 (0)
15	$2 \cdot \delta(CH)$	2766 (3, *p*)	2772 (0)	—	—	—	2788 (1)
16	?	—	—	—	—	—	2827 (1b)
17	$\nu(CH)$	2887 (12b, *p*)	2884 (3b, 0·54)	2880 (3s)	2904 (1)	—	2917 (1b)
18		—	—	—	—	—	3040 (4sb)
19		—	3122	3134 (2b)	—	—	3130 (3b)
20	$\nu(NH_2)$	3176 (4)	3180	—	3226 (1)	3236 (0)	—
21		3265 (1) Band	— Band	3282 (0sb)	3282 (1)	—	—
22		3338 (2)	3350	—	3378 (1)	—	—
23		3480 ↓	3463 ↓	—	—	—	—



I II



IV V

Ferner soll die in mechanischer Hinsicht nur sehr lockere Kopplung zweier oder mehrerer Moleküle zu einem Polymeren im Wesentlichen nur Einfluß auf die *NH*-Bindung ausüben, das ganze Gebilde also so schwingen, wie wenn es aus isolierten Einzelmolekülen mit gestörten *NH*-Bindungen bestünde.

Bevor man in die nähere Diskussion des RAMAN-Spektrums eintritt muß man sich entscheiden, ob man die Frequenz Nr. 14 mit KOHLRAUSCH und PONGRATZ bzw. REITZ und WAGNER als zu einer Doppelbindung (Enolform bzw. polymerisierte Form) oder zu einer *NH*-Deformationsschwingung gehörig deuten will. Die Entscheidung ist schwierig, da für beide Auffassungen Gründe für und wider anzugeben sind und da sich die Hoffnung, das hier beigebrachte neue Beobachtungsmaterial werde die Stellungnahme erleichtern, leider nicht erfüllt hat. Für die Auffassung, es handle sich um eine *CO*-Frequenz, spricht die Analogie[1]) mit den Spektren der Säuren (vgl. REITZ und WAGNER) sowie der Umstand, das Mono-methylierung der NH_2-Gruppe bereits genügt, um die Linie zum Verschwinden zu bringen[2]); denn würde diese Frequenz zur NH_2-Gruppe gehören, so müßte auch die *NH*-Gruppe noch eine Linie in diesem Frequenzgebiet aufweisen, ebenso wie die Methylengruppe CH_2 eine δ-Frequenz um 1430, die Methingruppe *CH* eine solche um 1390 liefert. Gegen die Deutung als Doppelbindungsfrequenz spricht der Umstand, daß eine zu erwartende NH_2-Frequenz als nicht beobachtet angenommen werden muß. Wenn wir uns entschließen im folgenden die Linie

[1]) Hier wendet SAKSENA ein, diese Analogie bestünde nicht, da im Formamid beide *CO*-Frequenzen Nr. 13 und 14 polarisiert sind, während in der Ameisensäure eine von ihnen depolarisiert sei. Uns ist aber nur eine einzige Arbeit bekannt, in der ϱ für beide *CO*-Frequenzen der Ameisensäure bestimmt wurde: S. PARTHASARATHY gibt in Indian J. Physics **6** (1931) 287 an: 1672 (4, $\varrho = 0{\cdot}25$), 1724 (2, $\varrho = 0{\cdot}50$). Er findet also beide Linien polarisiert. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 355.

Nr. 13 als CO-Frequenz anzusehen, so legen wir der Analogie mit den Verhältnissen im Schwingungsspektrum der ebenfalls assoziierten Ameisensäure das größere Gewicht bei, sind uns aber der darin liegenden Unsicherheit bewußt.

Wir setzen voraus, daß in $H \cdot CO \cdot NH_2$ die Atome H, C, O, N in ein und derselben Molekülebene liegen, die gleichzeitig Symmetrieebene der NH_2-Gruppe ist. Dann sollte das 6-atomige Molekül 12 Schwingungsformen aufweisen, von den drei zu Frequenzen der gewinkelten Kette $O{:}C \cdot N$, drei zur Methingruppe CH, sechs zur Aminogruppe NH_2 gehören. Die zur Ebene antisymmetrischen Schwingungsformen ($1\,CH$, $2\,NH_2$-Schwingungen) führen zu depolarisierten RAMAN-Linien. Bezüglich der Ketten- und CH-Frequenzen kann man zum Vergleich die Moleküle $H \cdot CO \cdot CH_3$ (Analyse bei KAHOVEC und KOHLRAUSCH)[1]) und $H \cdot CO \cdot OH$ heranziehen, bezüglich der NH_2-Frequenzen die Methylengruppe und den Befund an Hydrazin.

Die Kettenfrequenzen.

	ω_3, ω_3'	ω_2, ω_2'	ω_1'	ω_1
$H \cdot CO \cdot CH_3$	612 (4, p)	1111 (3 b, p)	—	1715 (3 b, p)
$H \cdot CO \cdot OH$	674 (4 b, p?)	1202 (2 sb, p)	1656 (5 b, p)	1728 (2 sb, p)
$H \cdot CO \cdot NH_2$	605 (4 b, p)	1312 (6 sb, p)	1588 (2 b, p)	1674 (4 sb, p)

In der Säure wird die tiefere $C{:}O$-Frequenz den polymeren (ω_1'), die höhere den monomeren Molekülen (ω_1) zugeordnet; wir nehmen an, daß die beiden anderen Kettenfrequenzen ω_2, ω_2' und ω_3, ω_3' zu je einer einzigen bandenartigen Linie zusammenfließen. Die starke Frequenzzunahme von oben nach unten, die bei ω_2, ω_2' zu bemerken ist, schieben wir vor allem auf die Wirkung der zunehmenden Ausgeglichenheit im Bindungszustand der Kette.

Die CH-Frequenzen.

	$\gamma(CH)$	$\vartheta(CH)$	$\nu(CH)$
$H \cdot CO \cdot CH_3$	887 (1)	1392 (2)	2866 (2 b)?
$H \cdot CO \cdot OH$	860 ($^1/_2$) oder 1050 (1, dp)	1398 (6 b, p)	2960 (5 b, p)
$H \cdot CO \cdot NH_2$	1050 (1, dp)	1390 (9 s, p)	2884 (3 b, p)

Die $\gamma(CH)$-Frequenz gehört zu jener Schwingungsform, bei der die CH-Bindung senkrecht zur Molekülebene auf Verbiegung beansprucht wird. Die Abnahme der CH-Valenzfrequenz beim Übergang von $H \cdot CO \cdot OH$ nach $H \cdot CO \cdot NH_2$ ist überraschend und muß wohl auf eine konstitutive Wirkung der Aminogruppe zurückgeführt werden.

[1]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 165.

Die NH_2-Deformationsfrequenzen.

Von den Valenzfrequenzen um 3300, die wir sowohl in Hydrazin als in Formamid für gestört halten, sehen wir zunächst ab und vergleichen nur die vier Deformationsfrequenzen der Methylen- bzw. Aminogruppe. Erstere wurden eingehend von WAGNER[1]) untersucht und analysiert, während für Hydrazin die Beobachtungen von KAHOVEC und KOHLRAUSCH[2]) und GOUBEAU[3]) sowie die Analyse von SCHÄFER[4]) und FRESENIUS und KARWEIL[5]) heranzuziehen sind. Als „γ-Schwingungen" der NH_2- oder CH_2-Gruppe bezeichnen wir jene, bei denen sich die H-Atome nicht in der Ebene der NH_2- oder CH_2-Gruppe bewegen. Von den vier Deformationsschwingungen sind im Formamid und in den Methylenderivaten je zwei symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur Molekülebene. Im Hydrazin, das angeblich keine Molekülebene besitzen soll, liegen die Verhältnisse anders; unter anderem treten hier, weil zwei NH_2-Gruppen vorhanden sind, drei der Deformationsfrequenzen doppelt auf. Die unten angegebene Zuordnung, bei der wir uns von der Analogie mit den Verhältnissen in der Methylengruppe leiten ließen, ist gegenüber der von FRESENIUS und KARWEIL mitgeteilten etwas verschieden.

Methylen-gruppe		ϑ_2 (*as*)	γ_2 (*as*)	γ_1 (*s*)	ϑ_1 (*s*)
	CH_2	700—800 (ss)	1000—1200 (s)	1100—1300 (m)	1350—1450 (m)
Hydrazin	NH_2	749 (0)	802 (2)	1108 (8)	1316 (1 b)
		—	943 (1)	995 (1)	1618 (5)
Formamid	NH_2	691 (0)	1002 (1)	1096 (4 b, *p*)	fehlt

Bezüglich der Zuordnung von 1618 zu einer $\delta(NH_2)$-Frequenz verweisen wir aber auf die von KAHOVEC und KOHLRAUSCH erhobenen Einwände, die uns durch den experimentellen Befund GOUBEAUS noch keineswegs entkräftet erscheinen. Faßt man Linie Nr. 13 nicht als $C{:}O$-, sondern als NH-Frequenz auf, dann wäre sie zu $\delta_1(NH_2)$ zuzuordnen.

Man kommt also, bis auf die Unsicherheit bezüglich der Linie Nr. 13, zu einer zwanglosen Deutung des beobachteten Formamidspektrums; sie ist in der zweiten Spalte von Tabelle 2 eingetragen. Nicht zugeordnet bleibt das niederfrequente depolarisierte Band Nr. 1;

---

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. [2]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 96. [3]) J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 237. [4]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 409. [5]) W. FRESENIUS und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 1.

jedoch scheint es uns nicht völlig geklärt, ob dieses Band nicht etwa als eine Anomalie des an die klassisch gestreute Linie anschließenden Untergrundes anzusehen ist.

Beim Übergang zum Spektrum des festen Formamid (Spalte 5 in Tabelle 2) treten zweifellos Veränderungen ein. Die Linien Nr. 8 und 9 verschieben sich unter Verringerung ihrer Breite nach höheren Frequenzwerten und das *NH*-Valenzspektrum erhält ein ganz verändertes Aussehen. Um diesen Unterschied besonders deutlich zu machen, wurde mit der für die Aufnahme am festen Formamid verwendeten Apparatur (*Hgk*-Erregung, daher fällt Linie Nr. 14 leider in das Frequenzgebiet des nicht völlig unterdrückten blauen Tripletts) auch das flüssige Formamid spektroskopiert und sodann das zu vergleichende Frequenzgebiet auf beiden Aufnahmen photometriert. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Man sieht, daß im festen Zustand die $\nu(CH)$-Linie wesentlich schärfer wird und das zu NH_2 gehörige breite, fast strukturlose Band deutlich in die zwei Linien 3134 und 3282 aufspaltet.

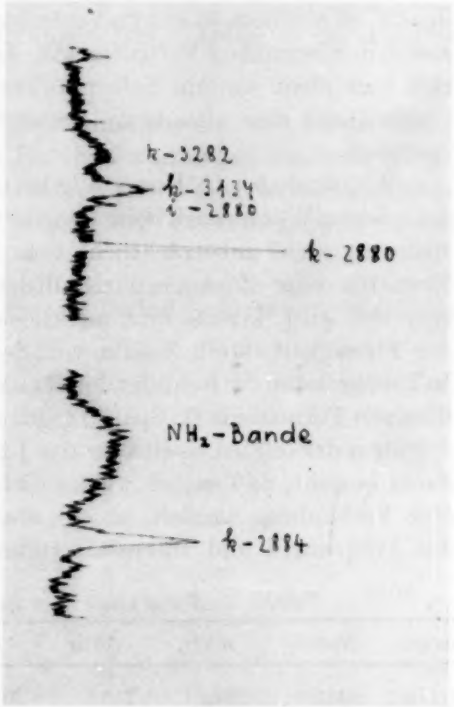


Abb. 1. Das Aussehen der *CH*- und *NH*-Valenzfrequenzen (von *Hgk* erregt) im festen (oben) und flüssigen (unten) Formamid.

Alles zusammen genommen finden wir ganz ähnliche Effekte, wie sie von Reitz und Wagner beim Übergang vom geschmolzenen zum festen Acet- und Propionamid für die Kettenfrequenzen um 860 bzw. 809, für $\delta(NH) = 1122$ und vielleicht auch für die $\nu(NH_2)$-Frequenzen beobachtet wurden. Es hat den Anschein, als ob man es im festen Zustand mit der Streuung durch besser definierte schwingende Gebilde zu tun hätte.

Im Spektrum des Kristallformamids — es kommt vorwiegend das wenigstens einigermaßen vollständige des *NaBr*-Salzes in Betracht — sind die Abweichungen weniger stark und betreffen vorwiegend das *NH*-Valenzfrequenzgebiet, wo wieder statt verwaschener Banden Linien auftreten, deren Frequenzen aber nicht mehr in den tiefen, meist der ionisierten Aminogruppe zugeschriebenen Bereich um 3100 cm^{-1} dringen. Anders ist dies beim Spektrum der letzten Spalte, in welchem so starke Veränderungen auftreten, daß die schon aus dem chemischen Verhalten sich ergebende Vermutung, es handle sich hier nicht um ein Salz mit Formamid als Kristallbestandteil, sondern um eine chemische Verbindung, spektroskopisch gestützt erscheint.

Während also die Erwartung bestätigt wird, daß ebenso wie beim assoziierten Wasser auch beim assoziierten Formamid das Schwingungsspektrum nicht unbeträchtliche Veränderungen erleidet, wenn durch Erstarren oder Zusammenkristallisieren mit Salzen die Assoziation geändert wird, konnte eine merkliche Beeinflussung des Spektrums der Flüssigkeit durch Zusatz von Salzen nicht beobachtet werden. In Tabelle 3 sind die betreffenden RAMAN-Spektren dem des homogenen flüssigen Formamids (1. Spalte) gegenübergestellt. Sieht man von den Angaben der letzten Spalte für das Lithiumsalz, für welches der Verdacht besteht, daß es sich wieder nicht um eine Lösung, sondern um eine Verbindung handelt, ab, so sind die sonstigen Veränderungen der Frequenzen und Intensitätsverhältnisse nicht groß genug, daß

Tabelle 3. Formamid mit gelösten Salzen.

homogen	$NaNO_3$	KNO_3	$NaBr$	KBr	NaJ	KCl	$LiCl$
210 (3b)?	206?	225?	215?	219?	201?	207?	207?
—	—	—	—	—	—	—	373 (0)
507 (0)	505 (00)	—	—	—	—	—	494 (00)
605 (4b)	596 (2)	603 (3)	600 (3)	601 (3)	602 (2)	599 (3)	604 (2)
691 (0)	704 (0)	704 (00)	—	—	—	—	794 (1)
1002 (1)	—	—	—	—	—	—	—
1050 (1)	[1042]	[1043]	1042 (0)	1043 (0)	—	1050 (0)	1066 (0)
1096 (4b)	1092 (3b)	1091 (4b)	1087 (5b)	1090 (4b)	1078 (3b)	1098 (4b)	1098 (4sb)
1312 (6b)	1318 (4b)	1307 (4sb)	1313 (4b)	1308 (4sb)	1313 (4sb)	1311 (5sb)	1316 (4sb)
1390 (9)	1388 (7)	1387 (6)	1390 (6)	1389 (6)	1389 (6)	1388 (7)	1391 (5)
1489 (00)	—	—	—	—	—	—	—
1588 (2b)	1596 (1sb)	1598 (2sb)	1588 (1b)	1585 (2sb)	1589 (2sb)	1598 (2sb)	1561 (0sb)
1674 (4sb)	1680 (2b)	1676 (3sb)	1679 (2b)	1674 (3b)	1670 (3b)	1673 (2b)	1686 (1sb)
2772 (0)	—	—	2762 (00)	2761 (00)	2754 (00)	—	—
2884 (3b)	2876 (2b)	2880 (2b)	2891 (2sb)	2879 (3b)	2887 (3b)	2885 (3b)	2880 (3b)
3122 } Bd.	—	—	—	3153 } Bd.	—	—	—
3463 }	—	—	—	3465 }	—	—	—

man sie nicht auf die Ungenauigkeit in der Messung der fast durchweg breiten und diffusen Linien zurückführen könnte. Allerdings ist bei diesem negativen Befund zu beachten, daß wegen der Empfindlichkeit der Lösungen Aufnahmen mit ungefiltertem Licht meistens undurchführbar waren, und daß deshalb und wegen des fast stets beträchtlichen Untergrundes eine Bestimmung der *NH*-Valenzfrequenzen nicht möglich war. So blieb gerade jenes Frequenzgebiet, in dem die stärksten Veränderungen (vgl. Tabelle 2) zu erwarten waren, unbeobachtet.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken. Bei einem Teil der mitgeteilten Versuche wurde ein von der Helmholtz-Gesellschaft beigestellter Steinheil-Spektrograph verwendet.

Graz, 216. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle.

Von

R. Kaischew.

(Eingegangen am 14. 10. 40.)

Die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen werden näher untersucht. Es ergibt sich, daß für die mittlere Leerzeit $\tau_{n_g,i}$ einer Stelle an der Kristalloberfläche bei einer Konzentration der Gasphase n_g nicht nur die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein $\bar{\varphi}_{n_g}$, berechnet für eine ganze oberste Flächennetzebene des Kristalles, welcher im Gleichgewicht mit der betreffenden Gasphase steht, maßgebend ist, sondern auch noch der geometrische Mittelwert $\bar{v}_{n_g}$ der mittleren Schwingungsvolumina der Oberflächenbausteine, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung derselben Flächennetzebene. Auf Grund dieses Befundes werden die Gleichgewichtsbedingungen für endliche Kristalle erweitert. Das bisher oft benutzte Modell eines homöopolaren Kristalles mit einfachem kubischem Gitter, bei dem nur Kräfte zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, wird von diesem Standpunkt aus betrachtet.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß die mittlere Verweilzeit τ_i einer Molekel (Atom) an einer Stelle der Kristalloberfläche, welcher die Abtrennungsarbeit φ_i zukommt, durch den Ausdruck

$$\tau_i = \frac{1}{\beta}\, e^{\varphi_i/kT} = \frac{1}{P_i^*} \tag{1}$$

gegeben ist, wo β eine Konstante und P_i^* die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Molekel die Kristalloberfläche in der nächsten Sekunde verläßt, bedeuten. Für die Zeit τ_{n_g}, in welcher im Mittel eine freie Stelle an der Kristalloberfläche bei einer Konzentration der Gasphase

[1]) R. Kaischew, Z. Physik **102** (1936) 684. Jahrb. d. Universität Sofia, Phys.-math. Fak. **33**, 2 (1936/37), 353. Ähnliche Betrachtungen der Elementarvorgänge an Kristalloberflächen wurden später auch von M. Volmer in seinem Buch „Kinetik der Phasenbildung", Leipzig 1939, veröffentlicht.

n_g unbesetzt bleibt (diese soll im folgenden kurz als mittlere Leerzeit bezeichnet werden)[1]), ergab sich der Ausdruck

$$\tau_{n_g} = \frac{1}{\alpha \delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} = \frac{1}{P_{n_g}}, \tag{2}$$

wo α eine Konstante, δ^2 die Fläche, welche einer einzelnen Anlagerungsstelle an der Kristalloberfläche entfällt, und P_{n_g} die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Molekel aus der Gasphase mit Konzentration n_g an die betreffende Stelle der Kristalloberfläche in der nächsten Sekunde angelagert wird, bedeuten.

Zwischen den Konstanten β und $\alpha \delta^2 = f$ besteht dabei folgende Beziehung: Für Temperaturen, bei welchen für den Kristall das DULONGsche Gesetz gilt, ist

$$\gamma = \frac{\beta}{f} = \frac{2\pi m}{kT} \nu^3, \tag{3}$$

wo ν die Schwingungsfrequenz der Atome im Kristallgitter oder genauer das geometrische Mittel aller, den Eigenschwingungen des Kristalls zukommenden Frequenzen bedeutet[2]). Für tiefe Temperaturen ist hingegen

$$\gamma = \frac{2\pi m}{kT} \left(\frac{kT}{h}\right)^3. \tag{4}$$

Berücksichtigt man noch den Umstand, daß die Konzentration der Molekeln in der Gasphase n_g durch die Gleichung

$$n_g = \gamma \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\bar{q}_{n_g}/kT} \tag{5}$$

ausgedrückt werden kann[3]), wo $\bar{q}_{n_g}$ die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein (berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene des Kristalls, welcher im Gleichgewicht mit der betreffenden Gasphase steht) bedeutet[4]), so erhält man für die mittlere Leerzeit τ_{n_g} den Ausdruck

$$\tau_{n_g} = \frac{1}{\beta} e^{\bar{q}_{n_g}/kT}. \tag{6}$$

Der Ausdruck (5) wurde unter der Annahme abgeleitet, daß die Größen β und $f = \alpha \delta^2$ für alle Stellen der Kristalloberflächen die

[1]) Die Größe τ_{n_g} wurde in meiner früheren Arbeit (R. KAISCHEW, Z. Physik, loc. cit.) als mittlere Anlagerungszeit bezeichnet. Diese Bezeichnung könnte jedoch zu gewissen Mißverständnissen führen. [2]) Vgl. O. STERN, Z. Elektrochem. **25** (1919) 75. [3]) R. KAISCHEW, Z. Physik, loc. cit. [4]) I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 114. Physik. Z. **36** (1935) 393.

gleichen sind. Dies ist natürlich nur eine erste Näherung, die für tiefe Temperaturen erlaubt ist. Bei einer strengeren Betrachtung muß man die Ausdrücke (1) und (2) folgendermaßen schreiben:

$$\tau_i = \frac{1}{\beta_i} e^{\varphi_i/kT} \tag{1a}$$

und

$$\tau_{n_g,\,i} = \frac{1}{f_i} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g}. \tag{2a}$$

Auf Grund einer Überlegung, die ganz analog derjenigen ist, die bei der Ableitung von (5) benutzt wurde[1]), kann man jetzt einen entsprechenden Ausdruck für die Konzentration der Gasphase n_g finden. Der Kristall, welcher im Gleichgewicht mit dieser Gasphase stehen soll, muß nämlich der Bedingung entsprechen, daß die mittlere Verweilzeit jeder seiner Begrenzungsflächenebenen gleich der mittleren Leerzeit derselben Flächennetzebene bei der vorhandenen Konzentration der Gasphase n_g sein muß. D. h. die Zeiten, in welchen im Mittel eine Begrenzungsflächennetzebene besetzt bzw. unbesetzt ist, müssen gleich sein, und zwar für jede beliebige Begrenzungsfläche des Gleichgewichtskristalles[2]).

Diese Bedingung wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$\frac{1}{\prod_1^{n_0} \beta_i} e^{\sum_1^{n_0} \varphi_i/kT} = \frac{1}{\prod_1^{n_0} f_i} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} \right)^{n_0},$$

woraus folgt:

$$n_g = \sqrt[n_0]{\prod_1^{n_0} \frac{\beta_i}{f_i}} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\sum_1^{n_0} \varphi_i/n_0 kT} = \tilde{\gamma}_{n_g} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\bar{\varphi}_{n_g}/kT}. \tag{7}$$

Hierin ist n_0 die Anzahl der Bausteine, die eine oberste Flächennetzebene des Kristalles bilden, $\bar{\varphi}_{n_g}$ die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung der ganzen Flächennetzebene, und $\tilde{\gamma}_{n_g}$ das geometrische Mittel der Größe $\gamma = \beta/f$ pro Baustein, berechnet ebenfalls auf Grund der sukzessiven Verdampfung einer obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles. Für Temperaturen, bei denen für den Kristall das Dulongsche Gesetz gilt, ist

$$\tilde{\gamma}_{n_g} = \sqrt[n_0]{\prod_1^{n_0} \frac{\beta_i}{f_i}} = \frac{2\pi m}{kT} \tilde{\nu}_{n_g}^3, \tag{8}$$

[1]) R. Kaischew, Z. Physik., loc. cit. [2]) Dieselbe Bedingung muß auch für die äußersten Randreihen der zweidimensionalen Keime, gebildet auf die Flächen des Gleichgewichtskristalles, gelten.

wo $\tilde{\nu}_{n_g}$ den geometrischen Mittelwert der Frequenzen, welche die Atome der obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles bei ihrer sukzessiven Verdampfung besitzen, bedeutet.

Berücksichtigt man noch den Umstand, daß das mittlere Schwingungsvolumen $\tilde{v}_i$ eines Bausteines im Gitter, dessen Frequenz ν_i ist, durch die Gleichung

$$\tilde{v}_i = \int_0^\infty e^{-(2\pi\nu_i)^2 m r^2/2kT} 4\pi r^2 dr = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\nu_i^3} = \frac{1}{\gamma_i}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

definiert ist, so kann man Gleichung (7) auch folgendermaßen schreiben:

$$n_g = \frac{1}{\tilde{v}_{n_g}} e^{-\varphi_{n_g}/kT}. \tag{7a}$$

Hierin bedeutet $\tilde{v}_{n_g}$ den geometrischen Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina der Bausteine einer obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung der ganzen Flächennetzebene, d. h. die mittlere Abnahme des zur Verfügung der Kristallbausteine stehenden Schwingungsvolumens berechnet pro Baustein, wenn die ganze Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles verdampft wird.

Setzt man den Wert von n_g nach (7a) in den Ausdruck (2a) für die mittlere Leerzeit $\tau_{n_g,i}$ ein, so erhält man

$$\tau_{n_g,i} = \frac{1}{f_i \tilde{\gamma}_{n_g}} e^{\varphi_{n_g}/kT} = \frac{1}{f_i} \tilde{\nu}_{n_g} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\varphi_{n_g}/kT}. \tag{9}$$

Beobachtet man eine Stelle an der Kristalloberfläche während einer längeren Zeit, so verhalten sich die Bruchteile a und b dieser Zeit, in denen die Stelle besetzt bzw. unbesetzt ist, wie

$$\frac{a}{b} = \frac{\tau_i}{\tau_{n_g,i}} = \frac{1}{\beta_i} e^{\varphi_i/kT} \frac{f_i}{\tilde{\nu}_{n_g}} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\varphi_{n_g}/kT} = \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_{n_g}} e^{\varphi_i - \varphi_{n_g}/kT}.$$

Da noch $a+b=1$, so ist

$$a = \frac{1}{1+\tau_{n_g,i}/\tau_i} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{1+\tau_i/\tau_{n_g,i}}.$$

Für die Gleichgewichtskonzentration n_{g_∞} des unendlich großen Kristalles sind die Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ von der Halbkristallage und das mittlere Schwingungsvolumen $\tilde{v}_{1/2}$ eines Bausteines in dieser Lage maßgebend, so daß

$$n_{g_\infty} = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}} e^{-\varphi_{1/2}/kT}. \tag{10}$$

Aus (7a) und (10) erhält man für das Verhältnis n_g/n_{g_∞} den Ausdruck

$$\frac{n_g}{n_{g_\infty}} = \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{n_g}} e^{\varphi_{1/2} - \varphi_{n_g}/kT}. \tag{11}$$

Diese Gleichung stellt eine verallgemeinerte Form der bekannten THOMSON-GIBBSschen Gleichung für das DULONGsche Temperaturgebiet dar. Für tiefe Temperaturen ist nach (4) $\tilde{\gamma}_{n_g} = \tilde{\gamma}_{1/2} = \frac{2\pi m}{kT}\left(\frac{kT}{h}\right)^3$ und danach

$$\frac{n_g}{n_{g_\infty}} = e^{\varphi_{1/2} - \varphi_{n_g}/kT},$$

d. h. man erhält die Gleichung, die früher von STRANSKI und Verfasser[1]) abgeleitet wurde.

Auf Grund des Obigen muß man die von STRANSKI und Verfasser[2]) gefundenen Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle, wonach die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene, für alle Flächen der Gleichgewichtsform gleich sein muß und außerdem gleich der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen äußersten Reihe eines zweidimensionalen Keimes, gebildet auf einer der Flächen der Gleichgewichtsform, noch durch folgende Bedingung ergänzen: Der geometrische Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene, muß gleich sein für alle Flächen der Gleichgewichtsform des Kristalles und außerdem gleich dem geometrischen Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina, berechnet für eine ganze äußerste Reihe des zweidimensionalen Keimes, gebildet auf einer der Flächen des Gleichgewichtskristalles.

Gleichung (11) kann auf Grund eines sehr anschaulichen Kreisprozesses abgeleitet werden, bei dem man auch den Unterschied der freien Energie der an verschiedenen Lagen der Kristalloberfläche schwingenden Atomen berücksichtigt.

Bekanntlich ist die freie Energie eines harmonischen Oszillators mit s Freiheitsgraden nach der statistischen Thermodynamik durch den Ausdruck

$$f = -kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{s/2}}{h^s}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{s/2} \cdot \frac{1}{\nu^s} = -kT \ln \left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)^s$$

[1]) R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 114. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Z. **36** (1935) 393. [2]) I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 312.

gegeben, wo $\Delta^s = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{s/2} \cdot \frac{1}{\nu^s}$ das mittlere Schwingungsvolumen im s-dimensionalen Raum darstellt und $\Delta_0 = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}}$ ist. Daraus ergibt sich die Differenz der freien Energie zweier Oszillatoren zu

$$f_1 - f_2 = -kT \ln \left(\frac{\Delta_1}{\Delta_0}\right)^{s_1} + kT \ln \left(\frac{\Delta_2}{\Delta_0}\right)^{s_2}.$$

Ist die Anzahl der Freiheitsgrade s gleich für beide Oszillatoren, besitzen sie jedoch verschiedene Frequenzen, so ist

$$f_1 - f_2 = kT \ln \left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1}\right)^s = skT \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}\ ^1).$$

Besitzen dagegen beide Oszillatoren gleiche Frequenz, jedoch eine verschiedene Anzahl von Freiheitsgraden, so ist

$$f_1 - f_2 = (s_2 - s_1) kT \ln \frac{\Delta}{\Delta_0}.$$

Zur Ableitung von (11) führen wir jetzt folgenden Kreisprozeß durch:

1. Wir verdampfen vom Kristall, welcher im Gleichgewicht mit der Gasphase mit Konzentration n_g steht, eine ganze oberste Flächennetzebene, bestehend aus n_0 Atomen. Die dabei gewonnene Arbeit ist

$$A_1 = n_0 kT.$$

2. Wir dilatieren den erhaltenen Dampf vom Gleichgewichtsdruck des endlichen Kristalles p_{n_g} bis zum Gleichgewichtsdruck des unendlich großen Kristalles $p_{n_{g\infty}}$:

$$A_2 = n_0 kT \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}}.$$

---

[1]) Dieses Resultat läßt sich sehr anschaulich auch folgendermaßen ableiten: Die potentielle Energie des Oszillators bei einem Abstand r von der Gleichgewichtslage ist

$$A = (2\pi\nu)^2 m r^2/2,$$

so daß bei konstantem Abstand r

$$dA = 4\pi m r^2 \nu d\nu = (2\pi\nu)^2 m r^2 d\nu/\nu.$$

Uns interessiert die Arbeit zur Frequenzänderung bei einem mittleren Abstand $\bar{r}$ von der Gleichgewichtslage, welcher der betreffenden Temperatur entspricht, und für diesen gilt (bei einem dreidimensionalen Oszillator) bekanntlich $(2\pi\nu)^2 m\bar{r}^2 = 3kT$, so daß $dA = (2\pi\nu)^2 m\bar{r}^2 d\nu/\nu = 3kTd\nu/\nu$. Daraus folgt für die Arbeit ΔA zur isotherm-reversiblen Frequenzänderung des Oszillators der Ausdruck

$$\Delta A = 3kT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

3. Wir kondensieren den Dampf auf den unendlich großen Kristall:

$$A_3 = -n_0 kT.$$

4. Wir spalten von der Halbkristallage des unendlich großen Kristalles n_0 Atome ab und bauen aus diesen die ursprüngliche Netzebene auf den endlichen Kristall wieder auf. Dabei betrachten wir die Atome als dreidimensionale Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen:

$$A_4 = -\sum \left(\varphi_{1/2} - \varphi_i + kT \ln \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_i}\right).$$

Da nach dem zweiten Hauptsatz $A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$, so ist

$$n_0 kT \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \sum_1^{n_0} \left(\varphi_{1/2} - \varphi_i + kT \ln \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_i}\right) = n_0 \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_0} \varphi_i + kT \ln \frac{\tilde{\nu}_{1/2}^{n_0}}{\prod_1^{n_0} \tilde{\nu}_i},$$

woraus folgt

$$kT \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_0} \varphi_i / n_0 + kT \ln \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\sqrt[n_0]{\prod_1^{n_0} \tilde{\nu}_i}} = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n_g} + kT \ln \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{n_g}},$$

bzw.

$$\frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \frac{n_g}{n_{g\infty}} = \frac{\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{n_g}} e^{\varphi_{1/2} - \varphi_{n_g}/kT}.$$

Will man die obigen Ergebnisse an das bisher oft benutzte Modell eines homöopolaren Kristalles mit einfachem kubischem Gitter, bei dem nur Kräfte zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, anwenden, so muß man folgendermaßen vorgehen: Man muß den Kristall als aus $N = n^3$ (n ist die Anzahl der Bausteine, welche eine Kante des kubischen Kristalles bilden) unabhängigen harmonischen Oszillatoren betrachten, indem jedes Atom an so vielen Schwingungen beteiligt ist, wieviel Bindungen im Gitter es besitzt. Da alle Bindungen gleichstark sind, so ist auch die Frequenz ν in Richtung jeder beliebigen Bindung die gleiche. Das geometrische Mittel der Frequenzen eines Atoms für zwei bzw. drei gegeneinander senkrechten Richtungen ist auch immer gleich ν.

Bei der Berechnung des Unterschiedes der freien Energie für zwei verschiedene Lagen im Gitter kommt es bei diesem Kristallmodell also nur auf die Differenz der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Atome in den betreffenden Lagen an.

Nach dem Obigen ist die freie Energie der s-fach gebundenen Atoms gleich

$$f_s = -kT \ln \left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)^s = -kT \ln \frac{\Delta^s \Delta_0^{3-s}}{\Delta_0^3} = -kT \ln \frac{\tilde{\nu}_3}{\nu_0},$$

wo $\tilde{v}_s = \Delta^s \Delta_0^{3-s}$ das mittlere Schwingungsvolumen im dreidimensionalen Raum darstellt und $v_0 = h^3/(2\pi m k T)^{3/2}$ ist.

Für die Berechnung des geometrischen Mittelwertes $\tilde{v}_n$ der mittleren Schwingungsvolumina der Atome der obersten 100-Flächennetzebene des kubischen Kristalles (mit n Bausteinen in der Kante) bei der sukzessiven Verdampfung der ganzen Flächennetzebene ist es am einfachsten so vorzugehen, daß man zunächst der Reihe nach alle Atome der Flächennetzebene mit Ausnahme der beiden benachbarten Kantenreihen verdampft. Alle diese $(n-1)^2$-Bausteine sind dreifach gebunden, also genau so wie am halben Kristall[1]). Dann verdampft man die Atome der beiden Kantenreihen mit Ausnahme des Eckenbausteines. Alle diese $2(n-1)$ Atome sind zweifach gebunden. Schließlich verdampft man den restlichen einfach gebundenen Baustein. Danach berechnet sich der geometrische Mittelwert $\tilde{v}_n$ zu

$$\tilde{v}_n = \sqrt[n^2]{\tilde{v}_3^{(n-1)^2}\, \tilde{v}_2^{2(n-1)}\, \tilde{v}_1} = \Delta^3 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right)^{2/n} = \tilde{v}_{1/2} \left(\frac{v_0}{\tilde{v}_{1/2}}\right)^{2/3n}.$$

In ähnlicher Weise kann man auch den geometrischen Mittelwert für die äußerste Reihe des quadratischen, zweidimensionalen Keimes (mit n' Bausteinen in der Randreihe), gebildet auf die 100-Fläche des obigen Kristalles, berechnen. Zu diesem Zweck verdampft man zunächst die $(n'-1)$ Bausteine, die alle dreifach gebunden sind, und dann den letzten zweifach gebundenen Baustein. Danach ergibt sich für $\tilde{v}_{n'}$ der Wert

$$\tilde{v}_{n'} = \sqrt[n']{\tilde{v}_3^{(n-1)}\, v_2} = \Delta^3 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right)^{1/n'}.$$

Da für das hier behandelte Modell $n = 2n'$[1]), so ist also $\tilde{v}_n = \tilde{v}_{n'}$.

Die mittlere Abtrennungsarbeit $\bar{\varphi}_n$, berechnet für die 100-Flächennetzebene des kubischen Kristalles mit n Bausteinen in der Kante, ist nach STRANSKI und Verfasser[1]) $\bar{\varphi}_n = 3\varphi - 2\varphi/n = \varphi_{1/2} - 2\varphi/n$, wo φ die Arbeit zur Lösung einer Bindung bedeutet. Danach ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration des Kristalles mit n Bausteinen in der Kante der Ausdruck

$$n_g = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}} \left(\frac{\tilde{v}_{1/2}}{v_0}\right)^{2/3n} e^{-\varphi_{1/2} + (2\varphi/n)/kT},$$

und für diejenige des unendlich großen Kristalles

$$n_{g\infty} = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}}\, e^{-\varphi_{1/2}/kT},$$

so daß

$$\frac{n_g}{n_{g\infty}} = \frac{p_n}{p_\infty} = \left(\frac{\tilde{v}_{1/2}}{v_0}\right)^{2/3n} e^{2\varphi/nkT} = \left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right)^{2/n} e^{2\varphi/nkT}.$$

[1]) Vgl. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Z. **36** (1935) 393.

Zum Schluß soll noch die spezifische Oberflächenenergie σ_{100} der 100-Fläche angegeben werden. Sie ist durch die halbe Arbeit gegeben, die nötig ist, um einen Baustein aus dem Kristallinneren in die oberste 100-Flächennetzebene zu überführen, geteilt durch die Fläche, die einem einzelnen Baustein in der 100-Fläche entfällt. Da das Atom im Kristallinneren sechsfach und dasjenige in der 100-Fläche fünffach gebunden ist, so ergibt sich sich für σ_{100} der Wert

$$\sigma_{100} = \left(\varphi + kT \ln \frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \Big/ 2 r_0^2,$$

wo r_0 den Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn im Gitter bedeutet. Berücksichtigt man noch, daß $Nr_0^3 \varrho = M$ und $a = nr_0$ ist (a ist die Kantenlänge des kubischen Kristalles), so erhält man aus der obigen Gleichung direkt die THOMSON-GIBBSsche Gleichung in der bekannten Form $\ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{4\sigma M}{\varrho R T a}$.

Sofia, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Ionenradien und periodisches System.

II. Mitteilung.

Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen.

Von

Ernst Kordes[1]).

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 397.)

(Eingegangen am 30. 10. 40.)

Es wird eine Gleichung zur Berechnung der Ionenradien aufgestellt, die nur allgemeine atomphysikalische Größen enthält. Dieser Gleichung, die formal mit einer von L. PAULING benutzten Gleichung übereinstimmt, liegt eine entsprechende aus dem BOHRschen Atommodell wasserstoffähnlicher Elemente sich ergebende Beziehung zugrunde. Die mit der neuen Gleichung berechneten Ionenradien stimmen mit den bisher bekannten Werten sehr gut überein. Mit zusätzlichen Annahmen über die abschirmende Wirkung der äußeren d- und s-Elektronen werden auch die Radien der niedrigerwertigen Ionen berechnet.

1. Teil. Die Radien der Ionen voller Wertigkeit.

In der ersten Mitteilung[2]) wurde gezeigt, daß sich die Ionenradien der Elemente vermittelst einfacher empirischer Beziehungen in guter Übereinstimmung mit den bisher empirisch oder theoretisch ermittelten Ionenradien berechnen lassen. Die entsprechende Grundgleichung (7) der I. Mitteilung lautet für zwei Elemente ein und derselben Edelgasreihe:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_Z - \frac{Z}{c} = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{Z'} - \frac{Z'}{c}. \tag{1}$$

In dieser Gleichung bedeutet: r_u den univalenten Ionenradius eines Elements, Z bzw. Z' die Ordnungszahl; c ist eine für jede Edelgasreihe konstante Größe. Zwischen dem univalenten Radius r_u und dem Radius des betreffenden Ions von der tatsächlichen Wertigkeit z besteht nach L. PAULING[3]) die Beziehung:

$$r_z = r_u \cdot z^{2/(\nu-1)}, \tag{2}$$

in der ν der BORNsche Abstoßungsexponent ist[4]).

[1]) Der Inhalt des 1. Teiles dieser Arbeit wurde vom Verfasser am 26. X. 1940 auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Leipzig vorgetragen. [2]) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228. [3]) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 165. Z. Kristallogr. **67** (1928) 377. [4]) Hier wird für den BORNschen Abstoßungsexponent die Bezeichnung ν statt, wie üblich, n benutzt, um weiter unten Verwechslungen mit der Hauptquantenzahl n zu vermeiden.

Wie in der I. Mitteilung gezeigt wurde, ergibt sich ν aus c auf Grund der einfachen empirischen Beziehung:

$$c = 2(\nu - 4). \tag{3}$$

Dadurch, daß die univalenten Radien der Anionen C^{4-}, Si^{4-}, Ge^{4-}, Sn^{4-} und Pb^{4-} alle als gleich groß angenommen wurden ($r_u = 3{\cdot}95$ Å bzw. $1/r_u = 0{\cdot}26\ Å^{-1}$) und die Gerade $1/r_u = f(Z)$ der Heliumreihe durch den Nullpunkt der Koordinaten gelegt wurde, konnten in der I. Mitteilung nach Einsetzen der ν-Werte die Radien der edelgasähnlichen Ionen berechnet werden. In ähnlicher Weise wurden auch die Radien der edelgasunähnlichen Ionen der Cu-, Ag- und Au-Reihe erhalten.

Der empirischen Grundgleichung (1) kann man durch einfache Umformung und Zusammenfassung gewisser Glieder folgende Gestalt geben:

$$r_u = \frac{c}{Z - [Z' - (1/r_u)_{Z'} \cdot c]} = \frac{c}{Z - S}. \tag{4}$$

Diese Gleichung ist aber formal identisch mit der von L. Pauling bei seiner Berechnung der Ionenradien benutzten Gleichung. Sie ergibt sich aus dem Bohrschen Atommodell für wasserstoffähnliche Elemente. Die Größe S, die Abschirmungskonstante, berücksichtigt die abschirmende Wirkung der inneren Elektronen, so daß sich die für den Wirkungsradius der Ionen maßgebenden äußeren Elektronen nur noch unter der anziehenden Wirkung der effektiven Kernladung:

$$Z_{\text{eff.}} = Z - S \tag{5}$$

befinden.

Um die Ionenradien berechnen zu können, hatte L. Pauling zuvor für zahlreiche Elemente die Größe der Abschirmungskonstante S teils wellenmechanisch, teils aus der Refraktion der Ionen berechnet[1]). Innerhalb der He- und Ne-Reihe bleiben die S-Werte nach L. Pauling jeweils konstant. Bei den übrigen Edelgasreihen ändert sich jedoch S von Element zu Element, und zwar wird diese Änderung Δs von Edelgasreihe zu Edelgasreihe mit steigender Ordnungszahl des zugehörigen Edelgases größer.

Den Faktor c, der für jede Edelgasreihe eine Konstante darstellt, konnte L. Pauling dagegen nicht theoretisch ableiten. Er ermittelte ihn daher empirisch aus dem Atomabstand bei den Alkalihalogeniden. Für Li^{1+} nahm er einen Radius von 0·60 Å an.

[1]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London A, **114** (1927) 181. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. Vgl. auch Z. Kristallogr. **81** (1932) 1.

Die in der I. Mitteilung durchgeführte Berechnung der Ionenradien unterschied sich von derjenigen von L. PAULING dadurch, daß die univalenten Radien von C^{4-}, Si^{4-}, Ge^{4-}, Sn^{4-} und Pb^{4-} alle als gleich groß und S innerhalb jeder Edelgasreihe als konstant angenommen wurde. Außerdem wurde für ν die empirische Beziehung (3) gefunden. Trotz dieser Vereinfachungen wurde gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Radien und mit den von L. PAULING berechneten Werten erhalten. Hieraus kann man folgern, daß S für jede Edelgasreihe tatsächlich mit guter Annäherung konstant, und daß ferner die empirische Beziehung (3) gut erfüllt ist.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, die Ionenradien theoretisch aus dem Atombau zu berechnen, indem nunmehr in der Gleichung (4) nicht nur S, sondern auch c in einen einfachen Zusammenhang mit atomphysikalischen Konstanten gebracht wird. Die Ionen können bekanntlich, wie die Erfahrungen der physikalischen und der Kristallchemie, darunter besonders die grundlegenden Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und seiner Mitarbeiter, gezeigt haben, in erster Näherung als Kugeln angesehen werden, deren Größe und Gestalt nur unter dem Einfluß besonders stark deformierender Kräfte verändert werden. Aus diesem Grunde konnte auch L. PAULING die Gleichung (4)

$$r_u = \frac{c}{Z - S}$$

seinen Berechnungen zugrunde legen. Diese Gleichung folgt, wie bereits erwähnt, aus dem BOHRschen Atommodell. Für wasserstoffähnliche Atome ergibt sich der Radius r der verschiedenen Quantenbahnen aus der bekannten Gleichung[1])

$$r = \left[\frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2}\right] \cdot \frac{1}{Z - S} \cdot q^2. \qquad (6)$$

Hier bedeutet q die Quantenzahl der betreffenden Elektronenbahn. Der in eckige Klammern gesetzte Quotient hat nach Einsetzen der bekannten Zahlenwerte für h, π, m und e[2]) den Wert $0{\cdot}531 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies ist zugleich die Größe des Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand, d. h. bei $q = 1$.

[1]) A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1919, S. 243 und 244; vgl. auch H. G. GRIMM im Handbuch der Physik, Bd. XXII (1926) 504.

[2]) h = PLANCKsches Wirkungsquantum, m = Masse eines Elektrons, e = Ladung eines Elektrons.

Setzt man $0{\cdot}531 \cdot q^2 = c$, so wird Gleichung (6) identisch mit Gleichung (4).

Die scheinbaren oder Wirkungsradien von Ionen sind stets größer als die tatsächlichen Ionenradien. Man kann die Wirkungsradien — und nur mit diesen wollen wir uns hier befassen — als Radien scheinbarer Quantenbahnen mit verhältnismäßig hoher Quantenzahl q betrachten. An anderer Stelle[1]) habe ich gezeigt, daß man zu nahezu vollständiger Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ionenradien gelangt, wenn man zur Berechnung der univalenten Ionenradien in Gleichung (6) die Abschirmungskonstante S der Anzahl der abschirmend wirkenden inneren Elektronen gleichsetzt und für q einfache ganze Zahlen benutzt. Dazu kam noch auf der rechten Seite der Gleichung (6) der Proportionalitätsfaktor 1/4. Hiernach wurde also sämtlichen inneren Elektronen der Ionen (e_{innere}) die abschirmende Wirkung eins zugeschrieben, während die äußeren Elektronen der Ionen keine abschirmende Wirkung ausüben sollten. Es sollte also allgemein die Gleichung

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} = e_{\text{innere}} \tag{7}$$

gelten, wenn e_z die Zahl der Valenzelektronen (unter Berücksichtigung des Vorzeichens) und $e_{\text{äußere}}$ die Zahl der nicht abschirmend wirkenden äußeren Elektronen ist. Der Ionenradius r_u sollte also innerhalb jeder Horizontalreihe des periodischen Systems praktisch umgekehrt proportional der Zahl der äußeren Elektronen ansteigen.

Diese gegenüber der Theorie stark vereinfachte Beziehung (7) konnte allerdings nur angenähert zutreffen. Die innerhalb ein und derselben Schale befindlichen Elektronen — wir wollen zur Vereinfachung nur Kreisbahnen annehmen — stoßen sich gegenseitig ab und üben daher in der äußeren Schale ebenfalls eine, wenn auch nur sehr viel geringere abschirmende Wirkung aus. Je kleiner der Radius, je stärker also die Krümmung der betreffenden äußeren Edelgasschale ist, um so merklicher wird diese abschirmende Wirkung der äußersten Elektronen sein. Bei den schwereren Ionen, beginnend mit der *Cu*-Reihe, kann man jedoch, wie sich herausgestellt hat, die sehr geringe abschirmende Wirkung der äußersten Elektronen gegenüber der abschirmenden Wirkung der gesamten inneren Elektronen

[1]) Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Leipzig am 26. X. 1940, vgl. das Referat in Z. Elektrochem. im Druck.

Tabelle 1.

Übersicht über die Elektronenanordnung in einigen Elementen*).

		K	*L*		*M*			*N*				*O*			*P*			*Q*
$n=$		1	2		3			4				5			6			7
Z	Element	*s*	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*s*
2	***He***	**2**																
10	***Ne***	*2*	*2*	**6**														
18	***Ar***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**												
22	***Ti***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**2**	**2**										
23	***V***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**3**	**2**										
24	***Cr***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**5**	**1**										
25	***Mn***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**5**	**2**										
26	***Fe***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**6**	**2**										
27	***Co***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**7**	**2**										
28	***Ni***	*2*	*2*	*6*	*2*	**6**	**8**	**2**										
29	***Cu***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	**10**	**1**										
36	***Kr***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**									
41	***Nb***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**4**		**1**						
42	***Mo***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**5**		**1**						
44	***Ru***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**7**		**1**						
45	***Rh***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**8**		**1**						
46	***Pd***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**10**								
47	***Ag***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	**10**		**1**						
54	***X***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*		**2**	**6**					
57	***La***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*		**2**	**6**	**1**	**2**			
58	***Ce***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**1**	**2**	**6**	**1**	**2**			
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
71	***Cp***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	**2**	**6**	**1**	**2**			
74	***W***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	**2**	**6**	**4**	**2**			
76	***Os***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	**2**	**6**	**6**	**2**			
77	***Ir***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	**2**	**6**	**7**	**2**			
78	***Pt***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	**2**	**6**	**8**	**2**			
79	***Au***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	*2*	*6*	**10**	**1**			
86	***Rn***	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**		
92	*U*	*2*	*2*	*6*	*2*	*6*	*10*	*2*	*6*	*10*	**14**	*2*	*6*	*10*	**2**	**6**	**5**	**1**

*) Kursive Ziffern = innere Elektronen; fett gedruckte Ziffern = 4*f*-Elektronen.

vernachlässigen. Von der *Cu*-Reihe an ist demnach S gleich der Zahl der inneren Elektronen (vgl. Tabelle 1 und 2). Hier gilt also die Gleichung (7) ohne Korrektur. Bei der äußeren Edelgasschale der *Ar*-Reihe mußte jedoch den beiden 3*s*-Elektronen noch die verminderte abschirmende Wirkung (1—0·35) und in der *Ne*-Reihe sogar noch den sechs äußersten 2*p*-Elektronen eine geringe abschirmende Wirkung im Betrage von (1—0·975) zugeschrieben werden. Entsprechend erhalten wir also für die Ionen der *Ne*-Reihe den korrigierten S-Wert:

$$S = Z - e_z - 6 \cdot 0{\cdot}975 = 4{\cdot}15$$

und für die Ionen der *Ar*-Reihe entsprechend:

$$S = Z - e_z - 6 - 2 \cdot 0{\cdot}35 = 11{\cdot}30.$$

Bei den heliumähnlichen Ionen ist allein die *K*-Schale vorhanden, in der nur zwei 1*s*-Elektronen kreisen (vgl. Tabelle 1). Man kann daher bei diesen Ionen S praktisch gleich null setzen. L. PAULING berechnete für diese Ionen wellenmechanisch $S = 0{\cdot}188$, also ebenfalls nahezu null.

Hiermit sind uns die Werte der Abschirmungskonstanten S auf Grund des Atombaues bis einschließlich der Xenonreihe bekannt. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle auch die von L. PAULING wellenmechanisch bzw. über die Molrefraktion berechneten S-Werte mit angegeben. Die vorletzte Spalte der Tabelle 2 enthält nach PAULING die S-Werte der nullwertigen Ionen; in der letzten Spalte sind nach L. PAULING die Bereiche der S-Werte jeder Reihe angegeben.

Tabelle 2.

	Zahl der inneren Elektronen	S korr.	Von PAULING berechnet	
			S_0	S
He-Reihe . . .	0	0	0·188	0·188
Ne- „ . . .	4	4·15	4·52	4·52
Ar- „ . . .	10 + (2)	11·30	10·87	11·16 bis 10·31
Cu-„ . . .	18	18·00	17·70	17·61 „ 17·49
Kr- „ . . .	28	28·00	26·83	27·83 „ 24·83
Ag-„ . . .	36	36·00	35·10	34·79 „ 32·62
X- „ . . .	46	46·00	41·80	43·76 „ 37·88
Cp-„ . . .	46 + (14)	57·48	—	—
Au-„ . . .	54 + (14)	67·58	62·70	62·03 „ 57·34
Rn- „ . . .	64 + (14)	77·58	72[1])	—

Von *La* bis *Cp* kommen jedoch bekanntlich 14 4*f*-Elektronen hinzu, die nicht von der äußersten *O*-Schale aufgenommen, sondern in der nächst tieferen *N*-Schale eingelagert werden (vgl. Tabelle 1). Diese 14 4*f*-Elektronen üben daher, wie sich herausgestellt hat, eine wenn auch nicht volle, so immerhin noch erhebliche abschirmende Wirkung, zunächst vom Betrage $(1 - 0{\cdot}19)$, aus. Für die Elemente *Ce* bis *Os* berechnet sich S demnach mit der erweiterten Gleichung (7):

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} - x \cdot 0{\cdot}19, \qquad (7a)$$

[1]) L. PAULING, Z. Kristallogr. **81** (1932) 1; die übrigen Werte nach L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765.

wenn x die Anzahl der im betreffenden Ion vorhandenen $4f$-Elektronen bedeutet. Von Cp an ist $x = 14$. Die Wirkung dieser Elektronen nähert sich dem vollen Wert 1, sobald mit steigender Ordnungszahl die Xenonschale von weiteren abgeschlossenen Elektronenschalen umhüllt wird. Daher wurde diesen 14 $4f$-Elektronen in der Au- und in der Rn-Reihe bereits der S-Wert (1—0·03) zuerteilt. Zur Berechnung von S ist daher für die Au- und die Rn-Reihe in Gleichung (7a) der Faktor 0·19 durch die Zahl 0·03 zu ersetzen.

Diese geringen Korrekturen für die abschirmende Wirkung der äußeren Elektronen bei den Ne- und den Ar-ähnlichen Ionen sowie der 14 $4f$-Elektronen, die im Verlauf der Lanthanidenreihe eingelagert werden, wurden empirisch ermittelt. Im übrigen wurde aber, wie bereits erwähnt, S gleich der Zahl der inneren Elektronen gesetzt; es wird also allen inneren Elektronen, mit Ausnahme der 14 $4f$-Elektronen, die abschirmende Wirkung eins, allen äußersten Elektronen dagegen, mit Ausnahme der Ne- und Ar-Reihe, die Wirkung null zuerteilt.

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, daß auf diese einfache Weise auf Grund des Atombaues für die Abschirmungskonstante Zahlenwerte erhalten werden, die sich zum Teil nur unwesentlich von den durch L. Pauling wellenmechanisch berechneten unterscheiden.

Mit den neuen S-Werten lassen sich die univalenten Ionenradien sämtlicher Elemente des periodischen Systems (ausgenommen Co^{8+}, Ni^{8+}, Rh^{8+}, Pd^{8+} und Ir^{8+}, Pt^{8+}, auf die wir weiter unten noch zurückkommen) ausgezeichnet berechnen, wenn man in Gleichung (6)

$$q = \frac{\Sigma (s + p) + 4}{n + 2} \tag{8}$$

setzt. Hier enthält der Zähler die um 4 erweiterte Summe der in der betreffenden Edelgaskonfiguration insgesamt enthaltenen s- und p-Elektronen; n bedeutet die Hauptquantenzahl des zugehörigen Edelgases.

Die aus dem Bohrschen Atommodell wasserstoffähnlicher Elemente sich ergebende Gleichung (6) erhält mithin zur Berechnung der univalenten Ionenradien sämtlicher Elemente des periodischen Systems nachfolgende einfache Gestalt:

$$\boxed{r_u = \left[\frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot e^2}\right] \cdot \frac{1}{Z - S} \cdot \left[\frac{\Sigma (s + p) + 4}{n + 2}\right]^2 \cdot} \tag{9}$$

Der in der ersten eckigen Klammer stehende Quotient hat, wie bereits oben erwähnt, den universellen Wert 0·531 Å; s, p und n ergeben sich aus dem Elektronenbau der Ionen, ebenso auch S auf Grund der Beziehung (7), wobei allerdings bei den Ionen der *Ne*- und *Ar*-Reihe sowie der Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als *La* (57) die oben besprochenen geringen Korrekturen zu berücksichtigen sind.

Gleichung (9) gestattet mithin, die univalenten Ionenradien der Elemente mit Hilfe physikalischer Konstanten, die sich aus dem Atombau ergeben, in einfacher Weise zu berechnen. Mit der PAULINGschen Beziehung (2) erhält man dann aus den univalenten die tatsächlichen Ionenradien, wobei man die Größe des BORNschen Abstoßungsexponenten ν vermittelst Gleichung (3) erhält, in der nunmehr nach obigen Ausführungen

$$c = 0{\cdot}531 \cdot \left[\frac{\Sigma\,(s+p)+4}{n+2}\right]^2 \qquad (10)$$

ist. Die hieraus sich ergebenden c- und ν-Werte sind in Tabelle 3 angegeben und den von L. PAULING benutzten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 3.

	n	$\Sigma\,(s+p)$	c		ν	
			ber.	nach PAULING[1])	ber.	nach PAULING[2])
He-Reihe	1	2	2·124	1·69	5·06	5
Ne-Reihe	2	10	6·50	6·1	7·25	7
Ar(*Cu*)-Reihe	3	18	10·28	10·9	9·14	9
Kr(*Ag*)-Reihe	4	26	13·27	15·5	10·63	10
X(*Au*)-Reihe	5	34	15·65	23·1	11·82	12
Rn-Reihe	6	42	17·56	—	12·78	—

Berechnet man mit den in Tabelle 2 und 3 angegebenen Werten für S und ν nach Einsetzen der dazugehörigen n-, s- und p-Werte und der universellen Konstante 0·531 Å mit Gleichung (9) und (2) die Ionenradien der Elemente, so erhält man die in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellten Zahlenwerte. Man erkennt in Tabelle 4 die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von L. PAULING halbtheoretisch berechneten bzw. mit den von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen Forschern empirisch ermittelten Ionenradien. Nur bei den

[1]) Berechnet mit den von PAULING theoretisch erhaltenen S-Werten und Ionenradien. [2]) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765.

3- und 4-wertigen negativen Ionen sind größere Abweichungen von den Vergleichswerten zu finden. Da jedoch diese hochgeladenen Anionen in Kristallen und Verbindungen kaum jemals ohne erhebliche Deformation bestehen dürften, sofern sie überhaupt noch in ionogener und nicht viel eher in homöopolarer Bindung auftreten, so ist es mehr oder weniger zwecklos, Radien für diese Anionen berechnen zu wollen. Es soll daher hier auf die Berechnung der Ionenradien der 3- und 4-wertigen Anionen kein Wert gelegt werden; die diesbezüglichen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen.

In Tabelle 5 sind gesondert die Ionenradien der 3- und 4-wertigen seltenen Erden aufgenommen worden. Die S-Werte wurden für beide Wertigkeitsstufen nach Gleichung (7a) berechnet, wobei zu beachten ist, daß bei den 4-wertigen Ionen ein $4f$-Elektron als Valenzelektron anzusehen ist. Die Berechnung ergibt die wohlbekannte Lanthanidenkontraktion. Die mit der empirisch gewählten Abschirmungskonstante (1—0·19) der $4f$-Elektronen berechneten Ionenradien sind allerdings etwas kleiner als die empirischen Werte, die von V. M. Goldschmidt auf Grund der Messungen von W. H. Zachariasen erhalten wurden. So wird hier für die letzte seltene Erde Cp^{3+}_{71} ein Radius von 0·934 Å berechnet, während V. M. Goldschmidt 0·99 Å angibt. Eine höhere Abschirmungskonstante der $4f$-Elektronen ergibt jedoch für Hf^{4+} einen Radius, der größer als derjenige von Zr^{4+} ist, dies würde aber in Widerspruch zu den experimentellen Erfahrungen stehen, die durchaus dafür sprechen, daß der Ionenradius von Hf^{4+} um einen sehr geringen Betrag kleiner ist als der von Zr^{4+} [1]). Im übrigen ist hier die Differenz gegenüber dem Wert von Goldschmidt bei Cp^{3+} ähnlich wie bei La^{3+}; bei letzterem wird hier ein Radius von 1·16 Å berechnet (in praktischer Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von L. Pauling), während V. M. Goldschmidt für La^{3+} 1·22 Å angibt. Zur empirischen Ermittlung der Ionenradien der seltenen Erden wurden die in den Oxyden röntgenographisch gefundenen Atomabstände M^{3+}—O^{2-} benutzt. Verwendet man bei dieser subtraktiven Ermittlung der Ionenradien der seltenen Erden nicht den von V. M. Goldschmidt benutzten Ionenradius von O^{2-} (1·32 Å), sondern den hier berechneten Wert 1·35 Å, so wird der Unterschied zwischen den empirischen und den hier berechneten Radien der

[1]) Vgl. G. R. Levi und G. Peyronel, Z. Kristallgr. **92** (1935) 190.

Tabelle 4. Ionenradien der Elemente. (r_z = Radius der Ionen

z / r_z	−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3
				H 1	*He* 2	*Li* 3	*Be* 4	*B*
ber.				**2·12**	—	**0·71**	0·38	0·23
P. ber.				2·08	—	0·60	0·31	0·20
G. emp.				1·54 [3])	1·22	0·78	0·34	—
	C 6	*N* 7	*O* 8	*F* 9	*Ne* 10	*Na* 11	*Mg* 12	*Al*
ber.	**2·25**	**1·60**	**1·35**	**1·34**	—	**0·95**	0·66	0·52
P. ber.	2·60	1·71	1·40	1·36	—	0·95	0·65	0·50
G. emp.	—	—	1·32	1·33	1·60 [4])	0·98	0·78	0·57
	Si 14	*P* 15	*S* 16	*Cl* 17	*Ar* 18	*K* 19	*Ca* 20	*Sc*
ber.	**2·70**	**2·12**	**1·84**	**1·80**	—	**1·33**	0·99	0·81
P. ber.	2·71	2·12	1·84	1·81	—	1·33	0·98	0·81
G. emp.	1·98	—	1·74	1·81	1·92 [5])	1·33	1·06	0·83
						Cu 29	*Zn* 30	*Ga*
ber.						**0·93**	**0·72**	0·66
P. ber.						0·96	0·74	0·62
G. emp.						—	0·83	0·62
	Ge 32	*As* 33	*Se* 34	*Br* 35	*Kr* 36	*Rb* 37	*Sr* 38	*Y*
ber.	**2·48**	**2·11**	**1·91**	**1·90**	—	**1·47**	**1·15**	0·96
P. ber.	2·72	2·22	1·98	1·95	—	1·48	1·13	0·93
G. emp.	—	—	1·91	1·96	2·04 [6])	1·49	1·27	1·06
						Ag 47	*Cd* 48	*In*
ber.						**1·21**	**0·96**	0·81
P. ber.						1·26	0·97	0·81
G. emp.						1·13	1·03	0·92
	Sn 50	*Sb* 51	*Te* 52	*J* 53	*X* 54	*Cs* 55	*Ba* 56	*La*
ber.	**3·02**	**2·55**	**2·29**	**2·23**	—	**1·74**	1·37	1·16
P. ber.	2·94	2·45	2·21	2·16	—	1·69	1·35	1·15
G. emp.	2·15	—	2·21	2·20	2·18 [7])	1·65	1·43	1·22
								Sp
ber.								0·93
P. ber.								—
G. emp.								0·99
						Au 79	*Hg* 80	*Tl*
ber.						**1·37**	1·10	0·95
P. ber.						1·37	1·10	0·95
G. emp.						—	1·12	1·05
	Pb 82	*Bi* 83	*Po* 84	85	*Rn* 86	87	*Ra* 88	*Ac*
ber.	**3·13**	**2·68**	**2·43**	**2·36**	—	**1·86**	1·50	1·27
G. emp.	2·15	—	—	—	—	—	1·52 [8])	—

[1]) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. [2]) V. M. Goldschmidt, Fortschr. Mineral. **15** (1931) 73. [3]) E. Zintl und A. Harder, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 265. [4]) J. de Smedt, W. H. Keesom und H. H. Mooy, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 255. [5]) F. Simon und v. Simson, Z. Physik **25**

der Wertigkeit z; P. = L. PAULING[1]); G. = V. M. GOLDSCHMIDT[2]).)

+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8		
Be 4	*B* 5	*C* 6	*N* 7	*O* 8	*F* 9			
0·38	**0·25**	**0·18**	**0·14**	**0·11**	**0·09**			
0·31	0·20	0·15	0·11	0·09	0·07			
0·34	—	—	—	—	—			
Mg 12	*Al* 13	*Si* 14	*P* 15	*S* 16	*Cl* 17			
0·66	**0·52**	**0·42**	**0·36**	**0·31**	**0·27**			
0·65	0·50	0·41	0·34	0·29	0·26			
0·78	0·57	0·39	—	—	—			
Ca 20	*Sc* 21	*Ti* 22	*V* 23	*Cr* 24	*Mn* 25	*Fe* 26	*Co* 27	*Ni* 28
0·99	**0·81**	**0·68**	**0·59**	**0·52**	**0·46**	**0·42**	**0·41**	**0·40**
0·98	0·81	0·68	0·59	0·52	0·46	—	—	—
1·06	0·83	0·64	—	0·3—0·4	—	—	—	—
Zn 30	*Ga* 31	*Ge* 32	*As* 33	*Se* 34	*Br* 35			
0·72	**0·60**	**0·52**	**0·46**	**0·41**	**0·37**			
0·74	0·62	0·53	0·47	0·42	0·39			
0·83	0·62	0·44	—	0·3—0·4	—			
Sr 38	*Y* 39	*Zr* 40	*Nb* 41	*Mo* 42	*Ma* 43	*Ru* 44	*Rh* 45	*Pd* 46
1·15	**0·96**	**0·828**	**0·73**	**0·65**	**0·59**	**0·54**	**0·53**	**0·52**
1·13	0·93	0·80	0·70	0·62	—	—	—	—
1·27	1·06	0·87	0·69	—	—	—	—	—
Cd 48	*In* 49	*Sn* 50	*Sb* 51	*Te* 52	*J* 53			
0·96	**0·81**	**0·71**	**0·63**	**0·57**	**0·52**			
0·97	0·81	0·71	0·62	0·56	0·50			
1·03	0·92	0·74	—	—	—			
Ba 56	*La* 57	*Ce* 58						
1·37	**1·16**	**1·01**						
1·35	1·15	1·01						
1·43	1·22	1·02						
	Tp 71	*Hf* 72	*Ta* 73	*W* 74	*Re* 75	*Os* 76	*Ir* 77	*Pt* 78
	0·93	**0·825**	**0·74**	**0·68**	**0·62**	**0·570**	**0·562**	**0·555**
	—	—	—	—	—	—	—	—
	0·99	—	—	—	—	—	—	—
Hg 80	*Tl* 81	*Pb* 82	*Bi* 83	*Po* 84	85			
1·10	**0·95**	**0·84**	**0·75**	**0·68**	**0·63**			
1·10	0·95	0·84	0·74	—	—			
1·12	1·05	0·84	—	—	—			
Ra 88	*Ac* 89	*Th* 90	*Pa* 91	*U* 92				
1·50	**1·27**	**1·11**	**0·99**	**0·90**				
	—	1·02[8])	—	—				
1·52[9])	—	1·10	—	—				

(1924) 160. [6]) G. NATTA und A. G. NASINI, Nature **125** (1930) 889. [7]) G. NATTA und A. G. NASINI, Nature **125** (1930) 457. [8]) Nach L. PAULING, empirisch; zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. **15** (1931) 988. [9]) G. E. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 430.

Tabelle 5. Ionenradien der seltenen Erden in Å. (G. = V. M. Goldschmidt.)

	La^{3+} 57	Ce^{3+} 58	Pr^{3+} 59	Nd^{3+} 60	Il^{3+} 61	Sm^{3+} 62	Eu^{3+} 63	Gd^{3+} 64	Tb^{3+} 65	Ds^{3+} 66	Ho^{3+} 67	Er^{3+} 68	Tu^{3+} 69	Yb^{3+} 70	Cp^{3+} 71
Berechnet	1·159	1·140	1·121	1·101	1·084	1·068	1·051	1·034	1·019	1·002	0·988	0·976	0·961	0·948	0·934
G. empir.[1])	1·22	1·18	1·16	1·15	—	1·13	1·13	1·11	1·09	1·07	1·05	1·04	1·04	1·00	0·99
		Ce^{4+} 58	Pr^{4+} 59						Tb^{4+} 65						
Berechnet		1·008	0·994						0·908						
G. empir.[1])		1·02	1·00						0·89						

seltenen Erden noch erheblich verringert. Da hier den $4f$-Elektronen eine gleichbleibende abschirmende Wirkung zugeschrieben wird, so erhält man auch eine gleichmäßig abfallende, schwach konvex zur Z-Koordinate gekrümmte Kurve der Ionenradien der seltenen Erden. Nach den Angaben von V. M. Goldschmidt verläuft die Kurve der Ionenradien dagegen nicht ganz gleichmäßig. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die vereinfachende Annahme, daß alle 14 $4f$-Elektronen dieselbe abschirmende Wirkung ausüben, in Wirklichkeit nicht streng zutrifft. Die Ionenradien der seltenen Erden sind hier übrigens erstmalig berechnet worden.

2. Teil. Die Radien von Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen.

Im vorigen Abschnitt wurden, mit Ausnahme der seltenen Erden, die Ionenradien nur derjenigen Wertigkeitsstufen berechnet, die den verschiedenen Elementen auf Grund ihrer Stellung im periodischen System zukommen. Im folgenden wird der Versuch unternommen, auch für die niedrigen Wertigkeitsstufen der Elemente die zugehörigen Ionenradien aus dem Atombau zu berechnen. Im vorigen Abschnitt gelang die Berechnung der Ionenradien, abgesehen von der geringfügigen empirischen Korrektur bei der Abschirmungskonstante eines Teiles der Elemente, ausschließlich mit Hilfe bekannter atomphysikalischer Konstanten. Die Berechnung der Radien von Ionen niedrigerer Wertigkeit erwies sich bei den

[1]) V. M. Goldschmidt, Fortschr. Mineral. **15** (1931) 73.

edelgasunähnlichen Elementen als recht einfach. Bei diesen Elementen befinden sich außerhalb der äußersten Schale mit 10 d-Elektronen nur s- und p-Elektronen. Nach Abgabe der Valenzelektronen verbleiben bei den niedrigerwertigen Ionen dieser Elemente außerhalb der äußersten d-Bahn offenbar nur s-Elektronen. Es kam also darauf an, die abschirmende Wirkung dieser beim Ion verbleibenden äußersten s-Elektronen zu ermitteln. Es erwies sich bei der Berechnung der Radien der niedrigerwertigen Ionen der edelgasunähnlichen Elemente als ausreichend, wenn man den äußersten s-Elektronen, soweit sie beim Ion verbleiben, die abschirmende Wirkung (1 + 0·8) zuerteilt. Die S-Werte dieser Ionen berechnen sich also nach einer der Gleichung (7a) analogen Beziehung:

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} + x \cdot 0{\cdot}80. \qquad (11)$$

e_z ist wiederum die Zahl der abgegebenen Valenzelektronen (also die tatsächliche Wertigkeit); die Zahl der nichtabschirmenden äußersten Elektronen $e_{\text{äußere}}$ ist hier, wie bei allen edelgasunähnlichen Ionen, gleich 10; x bedeutet die Zahl der bei dem betreffenden Ion verbleibenden Valenzelektronen (hier nur s-Elektronen)[1]). Die weitere Berechnung erfolgt hier genau in derselben Weise wie bei den Ionen voller Wertigkeit, nur daß hier die tatsächliche niedrigere Wertigkeit z einzusetzen ist. Die mit der als Mittelwert empirisch gefundenen Abschirmungskonstante der äußersten s-Elektronen (1 + 0·80) berechneten Radien der Ionen niedrigerer Wertigkeit der Elemente mit Achtzehnerschale sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Mit Ausnahme von Te^{4+} und Tl^{1+}, bei denen die Abweichungen merklich sind, stimmen die hier berechneten Werte mit den von V. M. Goldschmidt oder L. Pauling empirisch ermittelten Ionenradien gut überein.

Tabelle 6. Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen. A. Elemente mit Achtzehnerschale. (G. = V. M. Goldschmidt; P. = L. Pauling.)

		As^{3+}	Se^{4+}	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Te^{4+}	Hg^{1+}	Tl^{1+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}
	ber.	0·69	0·56	1·10	0·92	0·80	1·50	1·59	1·27	1·08
emp.	G.	0·69	—	—	0·90	0·89	—	1·49	1·32	—
	P.	—	—	—	—	—	—	1·44	1·21	—

[1]) Bei den Elementen mit 4f-Elektronen ist, wie oben im I. Abschnitt erörtert wurde, außerdem die verminderte Abschirmungswirkung der 14 4f-Elektronen in Gleichung (11) zu berücksichtigen.

Überraschend wirkt zunächst der hohe Wert der Abschirmungskonstante der außerhalb der äußersten Achtzehnerschale verbleibenden s-Elektronen ($S_s = 1{\cdot}80$), der nicht niedriger, sondern vielmehr beträchtlich höher ist als der S-Wert der inneren Elektronen ($S = 1$). Der Wert 1·80 dürfte bei diesen s-Elektronen jedoch nur einer scheinbaren abschirmenden Wirkung entsprechen. Die tatsächliche abschirmende Wirkung S_s wird bei diesen s-Elektronen höchstwahrscheinlich ebenfalls unter dem Wert 1 liegen. Diese äußersten s-Elektronen, die als restliche Valenzelektronen gewiß nur relativ locker an das Ion gebunden sind, werden in den Kristallen bzw. Verbindungen vermutlich recht leicht zum benachbarten negativen Ion hinübergezogen. Hierdurch wird der Wirkungsradius des Kations scheinbar vergrößert, was rechnerisch einer Vergrößerung der Abschirmungskonstante des Kations gleichkommt. In dem Wert $(1 + 0{\cdot}80)$ sind also außer der gewiß nur geringen tatsächlichen Abschirmung noch andere Effekte mitenthalten, die insgesamt eine scheinbar vergrößerte abschirmende Wirkung dieser s-Elektronen vortäuschen.

Hiermit dürfte vermutlich auch die recht erhebliche polarisierende Wirkung dieser Kationen zusammenhängen.

Bedeutend komplizierter sind dagegen die Verhältnisse bei den niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen. Bei diesen Elementen sind außerhalb der äußersten Achterschale noch d- und s-Elektronen vorhanden. Bei voller Wertigkeit werden alle diese Elektronen als Valenzelektronen abgegeben (mit Ausnahme der beiden letzten Elemente der Triaden). Bei niedrigerer Wertigkeit verbleibt dagegen ein Teil dieser Elektronen beim Kation. Da es sich bei unseren Betrachtungen, die auf Verbindungen bzw. Kristalle Anwendung finden sollen, nicht um freie gasförmige Ionen handelt, so ist es nicht genauer bekannt, aus welchen der beiden Bahnen — der d- oder der s-Bahn — die Valenzelektronen abgegeben werden. Die wahre abschirmende Wirkung der äußersten d- und s-Elektronen dürfte höchstwahrscheinlich ähnlich sein. Es macht sich jedoch bei diesen Ionen ebenso wie bei den niedrigerwertigen Ionen der Elemente mit Achtzehnerschale ein gewisser Effekt bemerkbar, der zu einer scheinbaren Erhöhung der abschirmenden Wirkung der äußersten Elektronen führt. Um auch bei diesen Ionen der Edelgasreihen auf Grund des Atombaues Radien berechnen zu können, die mit den empirischen Werten übereinstimmen, mußten (sofern man mit möglichst wenig

Konstanten auskommen wollte) folgende zusätzliche Annahmen gemacht werden.

1. Bei den niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen (berücksichtigt werden hier nur die 2-, 3- und 4-wertigen Kationen) haben nicht 8, sondern 10 äußere Elektronen an der Abschirmung keinen Anteil. Diese Ionen sollen sich also in dieser Beziehung ähnlich den edelgasunähnlichen Ionen verhalten. Diese Annahme steht zu den sonstigen Erfahrungen nicht im Widerspruch; sind doch z. B. die Eigenschaften der 2-wertigen Ionen *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni* in vieler Hinsicht ähnlich denen von *Zn* und *Cu*.

Ferner mußten gewisse Annahmen darüber gemacht werden, in welcher Weise sich die der niedrigeren Wertigkeit entsprechenden Valenzelektronen auf die im betreffenden Element vorhandenen äußersten *d*- und *s*-Elektronen verteilen. Die in Tabelle 6 wiedergegebenen Ionenradien wurden mit folgenden Annahmen berechnet.

2. 2-wertige Ionen der Argonreihe: beide Valenzelektronen sind 3*d*-Elektronen. Es verbleiben also beim Ion die beiden 4*s*-Elektronen.

3. 3-wertige Ionen der Argonreihe: alle drei Valenzelektronen sind 3*d*-Elektronen; nur beim *Ti*, bei dem nicht mehr als zwei 3*d*-Elektronen vorhanden sind, entstammen zwei Valenzelektronen den 3*d*-Elektronen und eins den 4*s*-Elektronen.

4. Beim Rh^{3+}, das der Kryptonreihe angehört, sind zwei Valenzelektronen der 4*d*- und ein Valenzelektron der 5*s*-Bahn entnommen.

5. Bei sämtlichen 4-wertigen Ionen sind die äußersten *s*-Elektronen als Valenzelektronen abgegeben worden, und soweit diese nicht ausreichen, wird der Rest der Valenzelektronen den äußersten *d*-Elektronen entnommen.

Ebenso wie bei den niedrigerwertigen Ionen mit Achtzehnerschale wird auch hier den im Ion verbleibenden *s*-Elektronen der erhöhte scheinbare *S*-Wert (1 + 0·80) zuerteilt, während die verbleibenden äußersten *d*-Elektronen die verminderte abschirmende Wirkung (1 − 0·25) haben. Die Abschirmungskonstante *S* der Ionen wird hier mithin nach der Gleichung:

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} - x \cdot 0{\cdot}25 + y \cdot 0{\cdot}80 \qquad (12)$$

berechnet[1]). Für e_z ist wiederum die tatsächliche Wertigkeit und für

[1]) Auch hier ist bei den Elementen mit 4*f*-Elektronen die verminderte abschirmende Wirkung dieser Elektronen in Gleichung (12) zu berücksichtigen.

$e_{\text{äußere}}$, wie oben erörtert, die Zahl 10 einzusetzen; x und y bedeuten die Anzahl der im betreffenden Ion verbleibenden äußersten d- bzw. s-Elektronen.

Mit den oben unter 2. bis 5. für jede Ionenart angegebenen Voraussetzungen erhalten wir mit den S-Werten (1—0·25) und (1+0·80) der äußersten d- bzw. s-Elektronen die in Tabelle 7 zusammengestellten Ionenradien. Sie stimmen im allgemeinen mit den von L. PAULING oder von V. M. GOLDSCHMIDT empirisch ermittelten Radienwerten gut überein. In der Reihe der 2-wertigen Ionen von *Mn* bis *Ni* ist die Übereinstimmung mit PAULINGS empirischen Werten gut, während V. M. GOLDSCHMIDT für diese Ionen merklich größere Radien angibt. In der Reihe der 3-wertigen Ionen von *Cr* bis *Co* wird hier der für die Mischkristallbildung mit Al^{3+}-Verbindungen entscheidende Gang der Radien mit dem Maximum bei Mn^{3+} richtig berechnet; bei Ti^{3+} und V^{3+} ist die Übereinstimmung mit den Werten von GOLDSCHMIDT allerdings weniger gut.

Tabelle 7. Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen. B. Elemente der Edelgasreihen. (G. = V. M. GOLDSCHMIDT; P. = L. PAULING.)

		Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Rh^{3+}
	ber.	0·78	0·76	0·74	0·73	0·64	0·69	0·62	0·66	0·64	0·63	0·72
emp.	G.	0·91	0·83	0·82	0·78	0·69	0·65	0·64	0·70	0·67	—	0·68
	P.	0·80	0·75	0·72	0·69	—	—	—	—	—	—	—

		V^{4+}	Mn^{4+}	Nb^{4+}	Mo^{4+}	Ru^{4+}	Rh^{4+}	W^{4+}	Os^{4+}	Ir^{4+}	U^{4+}
	ber.	0·51	0·50	0·70	0·68	0·66	0·72	0·71	0·69	0·68	0·93
emp.	G.	0·61	0·52	0·69	0·68	0·65	0·68	0·68	0·67	0·66	1·05
	P.	—	0·50	0·67	0·66	0·63	—	0·66	0·65	0·64	0·97

Der hier empirisch gefundene S-Wert der äußersten d-Elektronen (1—0·25) wurde auch zur Berechnung der edelgasähnlichen 8-wertigen Ionen von *Co*, *Ni*, *Rh*, *Pd* und *Ir*, *Pt* benutzt, da bei diesen Ionen außerhalb der Achterschale Elektronen verbleiben, die bei der Berechnung der Radien als d-Elektronen angenommen wurden. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle 4 aufgeführten Radienwerte der genannten 8-wertigen Ionen der Triaden erhalten.

Die hier durchgeführte strenge Aufteilung der abgegebenen Valenzelektronen auf die d- und s-Bahn ist atomphysikalisch vermutlich nicht begründet; ebensowenig gilt dies für den großen Unterschied der obigen S-Werte bei den äußersten d- und s-Elektronen.

Hier spielen jedoch offenbar die oben erörterten zusätzlichen Effekte eine Rolle. Die Annahmen 1 bis 5 erwiesen sich empirisch als notwendig, da alle anderen Ansätze bei der Berechnung der Radien zu keiner Übereinstimmung mit der Erfahrung führten oder aber eine große Zahl von Konstanten erfordert hätten. Letzteres sollte jedoch hier bei der Berechnung der Ionenradien möglichst vermieden werden.

Zusammenfassend kann man mithin folgendes feststellen. Die gute Übereinstimmung der hier auf Grund des Atombaues berechneten Ionenradien voller Wertigkeit (vgl. Tabelle 4 und 5) mit den von anderen Forschern empirisch oder halbtheoretisch erhaltenen Werten dürfte davon überzeugen, daß die hier aufgestellte Gleichung (9) ihren Zweck voll erfüllt. Hierbei sei nochmals hervorgehoben, daß diese Gleichung nur atomphysikalisch wohlbekannte Größen enthält. Nur an den Abschirmungskonstanten eines Teiles der Elemente mußten geringe empirische Korrekturen angebracht werden, deren Notwendigkeit zwar atomphysikalisch begründet ist, deren Größen jedoch nicht in einfacher Weise zu berechnen sind.

Zur Berechnung der Radien der niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen reicht die einfache Beziehung (9) nicht aus. Hier erwiesen sich zusätzliche Annahmen als notwendig, die sich atomphysikalisch vermutlich nicht begründen lassen.

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität.

Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silicatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR[1]).

Von

Helmut Rötger.

(Eingegangen am 19. 7. 40.)

Dehnungsversuche von TAYLOR und DEAR an belasteten Glasfäden werden mit Hilfe der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER[2]) ausgewertet. In dem durch das Experiment erfaßten Zeitbereich sind zwei Zusammenhaltsmechanismen festzustellen, die erheblich verschiedene Relaxationszeiten haben. Die Temperaturabhängigkeit der Teilelastizitätsmodule wird erörtert.

In einer früheren Arbeit[2]) wurde eine Theorie des plastisch-elastischen Zustandes entwickelt ohne eine praktische Anwendung zu geben. Die Arbeit von TAYLOR und DEAR[1]) bietet ausreichendes Zahlenmaterial zur Prüfung. Es soll daher hier die Berechnung der Konstanten durchgeführt werden.

Nach TAYLOR und Mitarbeitern läßt sich die Verlängerung (y) von konstant belasteten Glasfäden[3]) mit der Zeit (t) in dem von ihnen untersuchten Temperaturbereich darstellen durch die Form

$$y = y_0 + y_N(1 - e^{-qt}) + At. \tag{1}$$

Dies entspricht aber nach der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER genau der Gleichung für das Vorhandensein von zwei „Sorten" oder in der Sprache KUHNS[4]) von zwei „Zusammenhaltsmechanismen" im Glase. Der Zusammenhang der Konstanten obiger Gleichung mit den Relaxationsgeschwindigkeiten und Teilelastizitätsmodulen ist nach Arbeit III folgender:

[1]) N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304. [2]) K. BENNEWITZ und H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416—428 (als Arbeit III zitiert). [3]) Diese Glasfäden wurden durch längeres Konstanthalten auf der Meßtemperatur vor der Messung in den thermischen Gleichgewichtszustand gebracht. [4]) W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1—38.

$$
\left.\begin{aligned}
y_0 &= \frac{G \cdot F}{E}\,,\\
y_N &= y_0 \frac{E_1 E_2 (\gamma_2 - \gamma_1)^2}{(E_1\gamma_2 + E_2\gamma_1)^2}\,,\\
q &= \frac{E_1\gamma_2 + E_2\gamma}{E}\,,\\
A &= y_0 \frac{E}{(E_1/\gamma_1)+(E_2/\gamma_2)}\,.
\end{aligned}\right\} \quad (2)
$$

γ_1, γ_2 = Relaxationsgeschwindigkeiten [$= 1/\lambda$ bei KUHN]; $\gamma_1 < \gamma_2$.
E_1, E_2 = Teilelastizitätsmodule.
$E = E_1 + E_2$ = Gesamtelastizitätsmodul (aus Anfangsausschlag y_0 ber.).
G = Belastungsgewicht.
F = Formfaktor.
y_0 = Anfangsausschlag.

Man erkennt hieraus, daß die Größe q nicht einfach als Relaxationsgeschwindigkeit bzw. $1/q$ nicht als Relaxationszeit gedeutet werden darf.

Der Zusammenhang mit der Zähigkeit $[\eta]$ ist nach Gleichung (87) der Arbeit III gegeben durch

$$[\eta] = \frac{1}{2(1+\mu)}\left[\frac{E_1}{\gamma_1} + \frac{E_2}{\gamma_2}\right]. \quad (3)$$

SMEKAL[1]) prüfte den Ausdruck $E/[\eta]q$ daraufhin, ob er dem von der MAXWELLschen Theorie erwarteten Werte $2(1+\mu)$ entspricht.

Nach den obigen Gleichungen (2) und (3) sollte aber nicht dieser Ausdruck, sondern der erweiterte

$$\frac{E}{[\eta]\cdot q} \cdot \frac{(E_1\gamma_2 + E_2\gamma_1)^2}{E^2\gamma_1\gamma_2}$$

gleich $2(1+\mu)$ sein.

Diese letztere Beziehung entzieht sich der Prüfung, da die Größe $E/[\eta]q$ zur Berechnung der Konstanten benutzt wird.

In diesem Zusammenhang sei auf folgendes aufmerksam gemacht: Die KUHNsche Theorie, die mit der von BENNEWITZ und RÖTGER vollkommen übereinstimmt, unterscheidet sich von der letzteren in der Anwendung. Während KUHN den Fall konstanter Deformation behandelt und die Gleichungen für die zeitliche Veränderung der Kraft ableitet, die theoretisch sehr einfach sind, gehen BENNEWITZ und RÖTGER und neuerdings auch HOLZMÜLLER und JENCKEL[2]) von der experimentell einfacheren Voraussetzung konstanter Belastung aus und berechnen die zeitliche Veränderung der Deformation. Dies drückt sich z. B. beim Vorhandensein von nur einer Sorte von Bindungsmechanismen (MAXWELLsche Theorie) dadurch aus, daß bei der KUHNschen Annahme (konstante Amplitude) die Kraft nach einer e-Funktion abklingt, während bei BENNEWITZ und RÖTGER (konstante Kraft) sich die Amplitude linear mit der Zeit ändert.

Da gelegentlich Verwechslungen dieser beiden Fälle vorgekommen sind, soll dieser Unterschied besonders betont werden.

---

[1]) SMEKAL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 286—298. [2]) HOLZMÜLLER und JENCKEL, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 359—372.

Aus den vier Meßgrößen y_0, y_N, q, A erhält man nach (2)

$$\gamma_{2,1} = \frac{B}{2}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Aq}{y_0 B^2}}\right], \quad \text{wo} \quad B = q\left(\frac{y_0 + y_N}{y_0}\right) + \frac{A}{y_0}$$
$$E_1 = \frac{q - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} E; \qquad E_2 = \frac{\gamma_2 - q}{\gamma_2 - \gamma_1} E \tag{4}$$

ist. In der Arbeit von Taylor und Dear sind direkt angegeben die Größen q, ferner die aus y_0 und $y_0 + y_N$ errechneten Elastizitätsmodule E und E'. Die Zähigkeit $[\eta]$ ist dort berechnet unter der Annahme, daß die Querkontraktionszahl $\mu = 0{\cdot}5$ ist. Mit dieser Annahme folgt aus (2) und (3)

$$\frac{A}{y_0} = \frac{E}{3[\eta]}.$$

Damit sind alle zur neuen Auswertung nach den Gleichungen (2) nötigen Unterlagen gegeben.

Die Viscosität $[\eta]$ läßt sich gemäß Gleichung (3) aufspalten in die Anteile der beiden Sorten $[\eta] = [\eta]_1 + [\eta]_2$.

Da bei der Berechnung der Viscositäten stets $\mu = 0{\cdot}5$ zugrunde gelegt wurde, gilt

$$[\eta]_1 = \frac{E_1}{3\gamma_1}; \quad [\eta]_2 = \frac{E_2}{3\gamma_2}. \tag{5}$$

In der Tabelle sind in den ersten fünf Spalten die von Taylor und Dear mitgeteilten Meßwerte wiedergegeben. Die folgenden Spalten enthalten die neu berechneten Relaxationsgeschwindigkeiten γ_2, γ_1, Teilelastizitätsmodule E_2, E_1 und Teilviscositäten $[\eta]_2$, $[\eta]_1$.

Da die Meßwerte nur auf eine Dezimale genau angegeben sind, streuen die errechneten Größen ziemlich erheblich. Besonders bei hohen Temperaturen macht sich die von Taylor und Dear vorgenommene Abrundung der E- und E'-Werte stark bemerkbar. Für das Glas SS sind zwei Beispiele für die durch die Auf- und Abrundung der E- und E'-Angaben maximal möglichen Fehler wiedergegeben.

Trotz dieser Unsicherheiten zeigt die Tabelle folgendes:

1. Die Relaxationsgeschwindigkeiten γ_1 und γ_2, d. h. die reziproken Relaxationszeiten, sind voneinander verschieden, sie unterscheiden sich etwa um den Faktor 3 bis 5. Wir haben also in der hier benutzten Arbeit ein Beispiel für mehrstufige Erstarrung; die Maxwellsche Viscositätsbeziehung (nur eine „Sorte") kann nicht streng erfüllt sein, worauf auch Smekal[1]) hinweist.

[1]) Smekal, loc. cit, S. 294.

Zusammenstellung

der von TAYLOR und DEAR an Natrium-Silicatgläsern gefundenen Werte[1]) und der daraus mit Hilfe der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER berechneten Relaxationsgeschwindigkeiten (γ_2, γ_1); Teilelastizitätsmodule (E_2, E_1) und Teilviscositäten ($[\eta]_2$, $[\eta]_1$).

Glasbezeichnungen und Na_2O-Gehalt	t° C	E[2])	E'	$[\eta]$	q	γ_2[4])	γ_1	E_2	E_1	$[\eta]_2$	$[\eta]_1$	$\frac{100[\eta]_2}{[\eta]}$
		in Dyn/cm²		in Poisen	in Sek.$^{-1}$	in Sek.$^{-1}$		in Dyn/cm²		in Poisen		
		$\cdot 10^{11}$	$\cdot 10^{11}$	$\cdot 10^{13}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{11}$	$\cdot 10^{11}$	$\cdot 10^{13}$	$\cdot 10^{13}$	
Nr. 1	442·4	4·0	2·3	82	0·167	0·38	0·07	2·7	1·2	24·0	58·0	29
(19·84 %)	452·5	3·7	2·4	18	0·583	1·3	0·3	2·6	1·1	7·0	11·0	38
	459·3	3·1	2·3	7·1	1·84	3·0	0·9	1·7	1·4	1·8	5·3	26
	471·0	2·8	2·3	1·6	8·67	12	4·1	1·2	1·5	0·3	1·3	21
SS	442·2	4·0	2·8	12	1·67	2·8	0·6	2·1	1·9	2·5	9·5	20
(23·46 %)	446·8	3·6	2·7	6·6	3·33	5	1·2	1·6	2·0	1·0	5·5	16
	456·0	3·2	2·6	2·1	8·83	12	3·6	1·3	1·9	0·3	1·8	16
	459·0	2·9	2·8	1·3	13·2	14	6·8	0·4	2·5	0·1	1·2	7
[3])		2·94	2·75			15	6·5	0·6	2·3	0·14	1·17	10
		2·85	2·84			13	7·1	0·04	2·8	0·01	1·29	0·7
Nr. 2	427·7	4·4	2·8	68	0·867	1·5	0·13	1·9	2·4	4·0	64·0	6
(27·84 %)	442·2	3·5*	2·65*	6·4	3·5	5·2	1·2	1·5	2·0	0·9	5·5	15
	446·8	3·3	2·6	3·7	6·5	9·1	2·1	1·2	2·0	0·4	3·3	12
	452·5	3·1*	2·55*	1·5	11·5	16	4·9	1·2	1·9	0·3	1·3	17
	455·9	2·9*	2·5*	1·0	13·8	18	7·1	1·2	1·7	0·2	0·8	21
X (27·84 bis	435·0	3·7	2·4	9·5	2·34	4·2	0·7	1·9	1·7	1·5	7·9	16
33·02 %)	442·9	3·3	2·4	3·6	5·0	8·0	1·9	1·6	1·7	0·7	2·9	18
SSG	427·8	3·8	2·3	16	1·32	2·6	0·4	2·2	1·6	3·0	13·0	18
(33·02 %)	446·6	2·7	2·1	0·76	10·3	18	6·5	1·8	0·9	0·32	0·44	43

[1]) Über die Bedeutung siehe Gleichung (1) und nach Gleichung (4). [2]) Die mit * versehenen Werte sind durch Interpolation gewonnen. [3]) Einfluß der Abrundungsfehler in den E und E'-Angaben. [4]) Sämtliche berechnete Werte stellen abgerundete Zahlen dar, sie können also untereinander nur innerhalb der Abrundungsfehler übereinstimmen.

2. Die Elastizitätsmodule (E_1, E_2) der beiden Zusammenhaltsmechanismen sind in dem hier untersuchten Temperaturgebiet von gleicher Größenordnung (bei Zimmertemperatur können nach eigenen Versuchen die nachwirkenden Sorten mit großem γ [entsprechend γ_2] nur etwa 1% des gesamten E ausmachen).

3. Nach höheren Temperaturen zu scheint der Teilelastizitätsmodul der schnelleren Komponente (E_2) abzunehmen, während der der langsameren Sorte (E_1) merklich konstant bleibt. Ob diese Abnahme eine reelle physiko-chemische Veränderung anzeigt, kann auf Grund der angeführten Versuche noch nicht eindeutig entschieden werden. Man müßte zu diesem Zweck die Messungen auf noch höhere Temperaturen ausdehnen. Da wegen der Kleinheit der Ausgleichszeiten die statische Methode hier versagen dürfte, käme zur Bestimmung der Relaxationszeiten eine dynamische Methode in Frage, also am einfachsten die Ermittlung des Dekrements von Schwingungen[1]).

4. Die Viscosität $[\eta] = [\eta]_1 + [\eta]_2$ wird im wesentlichen bestimmt durch das Verhalten der langsam fließenden „Sorte" $[\eta]_1$; die schnellere beteiligt sich nur zu etwa 15 bis 25% an der Gesamtzähigkeit, wie aus der letzten Spalte der Tabelle hervorgeht.

Bei der Auswertung der Experimentalkurven ist grundsätzlich zu berücksichtigen, daß die Messung des Anfangsausschlages (Verlängerung des Fadens unmittelbar nach der Belastung) eine gewisse Zeit erfordert. Dies kann zwei Fehler verursachen:

Der Anfangsausschlag kann erstens beeinflußt werden durch Relaxationsgeschwindigkeiten, die innerhalb der zur Messung des Anfangsausschlages benötigten Zeit liegen; zweitens aber auch durch den späteren Dehnungsverlauf, weil hiervon die Extrapolation auf den Anfangswert abhängt.

Die Abschätzung des ersten Einflusses auf die Berechnung der Konstanten kann nicht allein aus dem vorliegenden Versuchsmaterial heraus entschieden werden. Ein Vergleich des aus dem Anfangsausschlag ermittelten Elastizitätsmoduls mit den aus dem Schrifttum bekannten mittels Ultraschall (10^7 Hertz) bei Zimmertemperatur gemessenen E-Werten zeigt, daß im extremsten Falle nur noch ein Anteil von etwa gleicher Größe wie für E_1 und E_2 in der Tabelle hinzukommen könnte. Die Höhe des unbekannten E-Anteils ist somit begrenzt. Über die Ausgleichszeit (Kehrwert von γ) kann man folgendes aussagen:

[1]) Arbeit III S. 420, 424.

Die Kurven lassen sich nach TAYLOR und DEAR in dem gesamten Meßgebiet durch die obige Funktion beschreiben; es muß also der Beitrag von schnelleren Sorten (großes γ) schon zu Beginn der Meßzeiten konstant geworden sein. Da der Einfluß einer e-Funktion praktisch nach etwa dem Überschreiten des fünffachen Wertes der ihr entsprechenden Relaxationszeit unverändert bleibt, käme als größtmögliche Ausgleichszeit für den unbekannten Mechanismus 1 Sekunde (also $\gamma = 1$) in Frage, wenn man die Meßzeit des Anfangsausschlages — wie bei TAYLOR-MCNAMARA-SHERMAN angegeben — mit 5 Sekunden einsetzt.

Denkt man sich den fehlenden Elastizitätsanteil mit dieser extremsten Relaxationsgröße behaftet, so ergibt die Durchrechnung, daß trotzdem die Rückwirkung auf die Ausdeutung der Kurven, d. h. auf E_1, E_2 und γ_1, γ_2 vernachlässigbar klein ist. Der Einfluß auf die E-Größen liegt bei 1 %, auf die γ-Größen noch darunter.

Der zweite Fehler läßt sich graphisch völlig eliminieren; da nämlich in der gesamten Tabelle die kleinste Relaxationszeit immer noch größer als 50 Sekunden ist ($\gamma < 0{\cdot}020$), so kann für die hier betrachteten kleinen Meßzeiten (Kurvenanfang) die e-Funktion entwickelt werden, das heißt aber, man darf die experimentellen Kurven geradlinig auf $t = 0$ extrapolieren.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Berechnungsmethode der Konstanten eindeutig ist. Durch verfeinerte Meßverfahren können zwar die mitgeteilten Werte verbessert werden (man wird aus dem Anfangsverlauf auch noch schnellere Sorten feststellen können), aber grundsätzlich bleiben die angegebenen Werte innerhalb der obigen Grenzen unverändert.

Ob es auch möglich ist, die Experimentalkurven durch eine einfache Verteilungsfunktion an Stelle diskreter Größen wiederzugeben, sei dahingestellt.

Die benutzten Experimente sind ausgeführt an Glasstäben, die sich im thermischen Gleichgewicht befanden. Frühere Versuche von LILLIE[1]) scheinen zu ergeben, daß bei frischgezogenen, also nicht im thermischen Gleichgewicht befindlichen Fäden das γ_2 mit steigender Temperzeit (offenbar bis zu einem Grenzwert) ansteigt.

[1]) H. R. LILLIE, J. Amer. ceram. Soc. **16** (1933) 622.

Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott und Gen., 13. November 1940.

Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser.

Von

Adolf Smekal.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 40.)

Die vermutete[1]) Mehrstufigkeit der molekularen Ordnungsvorgänge im Einfrierbereich von Glasschmelzen war in einer früheren Arbeit[2]) an Meßergebnissen von N. W. Taylor und Mitarbeitern[3]) qualitativ belegt worden. Eine direkte Bestätigung gab die von Bennewitz-Rötger und Holzmüller-Jenckel hervorgehobene Darstellbarkeit dieser Meßergebnisse durch die von den genannten Autoren gegebenen Durchführungen der erweiterten Maxwellschen Viscositätstheorie. Die dadurch ermöglichte Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten zeigte, daß für die Relaxationsdauern der Teilvorgänge und die Teilviscositäten je eine van 't Hoffsche Exponentialformel gilt, wobei der langsamere Teilvorgang die größere Aktivierungswärme besitzt. Bei Natronsilikatgläsern ist die Aktivierungswärme des langsameren Teilvorganges vom *Na*-Gehalt unabhängig, wodurch für die beiden Teilvorgänge bestimmte Deutungsmöglichkeiten nahegelegt sind. Die Mehrstufigkeit der Einfriervorgänge konnte ferner durch den Nachweis zahlreicher winziger Spannungsinseln in einem sonst praktisch spannungsfreien optischen Glase belegt werden.

1. Vor 2 Jahren habe ich darauf hingewiesen, daß die beim Erstarrungsvorgang der Gläser gefundenen Besonderheiten auf eine zeitliche Mehrstufigkeit des Erstarrungsvorganges zurückgeführt werden könnten[1]). Eine zahlenmäßig begründete Stütze dafür fand ich später mittels der von N. W. Taylor und Mitarbeitern an thermischen Gleichgewichtszuständen bestimmten elastischen, viscosen und Nachwirkungseigenschaften von Silicatglasfäden[2]). Diese Untersuchungen[3]) hatten innerhalb des Meßbereiches für die elastischen Nachwirkungserscheinungen empirisch scheinbar eine einzige Relaxationszeit ergeben. Es zeigte sich nun, daß für sie die Maxwellsche Beziehung zwischen Viscosität, Schubmodul und Relaxationsdauer zwar größenordnungsmäßig, nicht aber exakt erfüllt ist, so daß mindestens noch ein weiterer Nachwirkungsvorgang bestehen mußte.

[1]) A. Smekal, Glastechn. Ber. **16** (1938) 198. [2]) A. Smekal, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 286—298. [3]) N. W. Taylor, E. P. McNamara und J. Sherman, J. Soc. Glass Technol. **21** (1937) 61—81. N. W. Taylor und P. S. Dear, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304.

Seither haben BENNEWITZ und RÖTGER[1]) sowie HOLZMÜLLER und JENCKEL[2]) die Erweiterung der MAXWELLschen Theorie auf mehrere gleichzeitige Relaxationsvorgänge[3]) durchgeführt und darauf hingewiesen, daß die empirische Relaxationszeit der Versuchsergebnisse von N. W. TAYLOR bereits auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen Nachwirkungsvorgängen zurückzuführen ist. Die beiden Relaxationszeiten sind daraufhin von HOLZMÜLLER und JENCKEL für glasiges Selen berechnet worden[2]). In der vorstehenden Arbeit von RÖTGER[4]) wird diese Berechnung für die von TAYLOR und DEAR untersuchten Natronsilicatgläser[5]) vorgenommen; für die TAYLORschen Meßreihen mit größeren Temperaturbereichen wurden ähnliche Rechnungen auch von mir angestellt. Die Mehrstufigkeit der Ordnungsvorgänge des Einfriergebietes erscheint damit bereits für eine Reihe von anorganischen Gläsern sichergestellt.

2. In einem den Einfrierprozessen vorangehenden Temperaturbereich sind die Viscosität der unterkühlten Schmelzen und die empirische Relaxationszeit durch je eine VAN 'T HOFFsche Temperaturabhängigkeit darstellbar, wobei die im BOLTZMANN-Faktor $e^{-W/RT}$ auftretenden Aktivierungswärmen W im allgemeinen verschiedene Zahlenwerte besitzen. An Stelle der empirischen Relaxationsdauer λ treten nunmehr zwei Relaxationsdauern λ_1 und λ_2, wobei im Einfrierbereich $\lambda_1 > \lambda_2$ gewählt sein möge. Ferner kann die Viscosität η in zwei (additive) Teilviscositäten η_1 und η_2 zerlegt werden, die hier so numeriert sind, daß sie die den Relaxationsvorgängen 1 und 2 entsprechenden Anteile wiedergeben. Wenn die Teilvorgänge innerhalb des betrachteten Temperaturgebietes als voneinander unabhängig gelten können[6]), ist zu erwarten, daß λ_1 und λ_2 sowie η_1 und η_2 je eine selbständige VAN 'T HOFFsche Temperaturabhängigkeit besitzen.

Abb. 1 und 2 illustrieren dies an zwei von den bereits in der früheren Arbeit betrachteten Silicatgläsern[7]) und bestätigen die er-

[1]) K. BENNEWITZ u. H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416—428. [2]) W. HOLZMÜLLER und E. JENCKEL, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 359—372. [3]) Siehe auch W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1—38. [4]) H. RÖTGER, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 108. Das Manuskript dieser Arbeit ist mir vor der Drucklegung durch Schriftleitung und Verfasser zur Verfügung gestellt worden. [5]) N. W. TAYLOR, E. P. MCNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass Technol. **21** (1937) 61—81. N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304. [6]) Über die Grenzen der Unabhängigkeit der Teilvorgänge vgl. den Schluß des 2. Abschnittes der früheren Arbeit. [7]) Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 286, Abschnitt 3, Tabellen 1 und 2.

warteten Temperaturabhängigkeiten innerhalb der Meß- und Rechengenauigkeit. Ebenso wie die empirischen λ- und η-Kurven von TAYLOR und Mitarbeitern zeigen auch die hier ermittelten Kurven als logarithmische Gerade keine einem „Transformationspunkt" entsprechende Unstetigkeiten. Die zugehörigen Aktivierungswärmen sind für die Gläser I, II III und VI der früheren Arbeit in nachstehender Tabelle 1

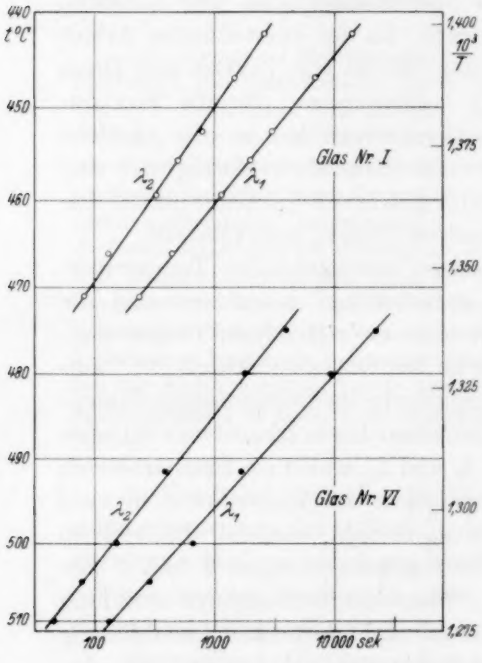


Abb. 1.

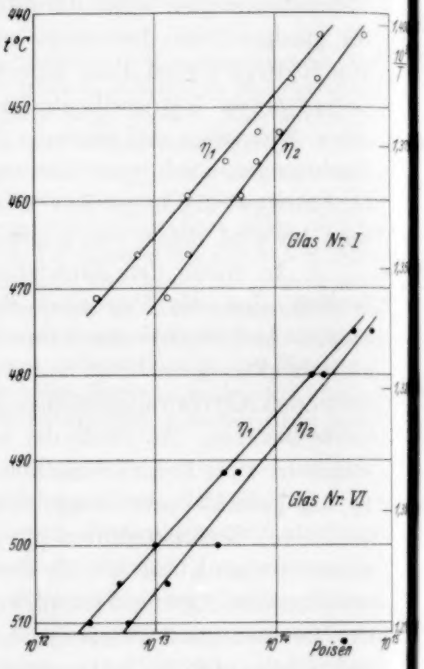


Abb. 2.

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der beiden Relaxationsdauern zweier Silicatgläser im Einfrierbereich.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der den beiden Relaxationsvorgängen der Abb. 1 entsprechenden Teilviscositäten im Einfrierbereich.

zusammengefaßt. Ob die beiden Relaxationsdauern λ_1 und λ_2 in höheren Temperaturen, oberhalb des Schnittpunktes ihrer logarithmischen Geraden (vgl. dazu Abb. 1), ihre Rolle vertauschen oder ob hier bereits wesentlich veränderte Relaxationsmechanismen vorliegen[1]), bleibe dahingestellt. Im Temperaturgebiet der Ein-

[1]) Über die Grenzen der Unabhängigkeit der Teilvorgänge vgl. den Schluß des 2. Abschnittes der früheren Arbeit.

friervorgänge findet man allgemein, daß die Relaxationszeit λ_1 des langsameren Teilvorganges die größere Aktivierungswärme besitzt.

Tabelle 1. Aktivierungswärmen in cal/Mol der Relaxationszeiten λ_1, λ_2 und der Teilviscositäten η_1, η_2 von Silicatgläsern im Einfriergebiet.

Glas Nr.	Chemische Zusammensetzung			λ_1	λ_2	η_1	η_2
	% SiO_2	% Na_2O	% CaO				
I	79·0	19·84	—	150000	128000	157000	139000
II	75·83	23·46	—	145000	106000	153000	132000
III	70·89	27·84	—	146000	94000	156000	112000
VI	70	21	9	167000	146000	168000	150000

3. Zur Deutung der Ergebnisse durch Molekularvorstellungen ist hervorzuheben, daß in der unterkühlten Schmelze innerhalb gewisser Grenzen alle möglichen Molekularabstände und Bindungsfestigkeiten vorkommen dürften, so daß eine strenge Wiedergabe der elastisch-viscosen Eigenschaften mittels zweier Teilprozesse auch dann unwahrscheinlich bliebe, wenn keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein weiterer Teilvorgänge gefunden worden wären. Ebenso wie bestimmte mittlere Molekularabstände statistisch bevorzugt verwirklicht sind, sollten aber auch entsprechende molekulare Relaxationsmechanismen durch ihre Häufigkeit bevorzugt sein und damit zu makroskopisch diskret erscheinenden Teilvorgängen Veranlassung geben. Doch dürfte vorerst noch keine Aussicht bestehen, das molekulare „Konzentrationsverhältnis" der beiden durch die makroskopische Rechnung erfaßten Teilvorgänge in genügend voraussetzungsfreier Weise abzuschätzen.

Der die Nachwirkungs- und Fließerscheinungen am stärksten bestimmende Molekularvorgang sollte in der thermischen Überwindung der festesten Bindungsart im molekularen Gruppengerüst der Schmelze zu erblicken sein[1]). Da dies in Natronsilicatgläsern jedenfalls das Gerüst der SiO_4-Tetraeder betrifft, kann man die Unempfindlichkeit der Aktivierungsenergien gegen Veränderungen des Na_2O-Gehaltes für die längere Relaxationsdauer λ_1 und die ihr entsprechende Teilviscosität η_1 als verständlich ansehen. Daß die Aktivierungsenergie der kürzeren Relaxationszeit λ_2 mit zunehmendem

[1]) Bei N. W. Taylor und Mitarbeitern (a. a. O.) wird ohne nähere Begründung die lockerste Bindungsart als maßgebend betrachtet, was offenbar auch mit dem empirischen Befund nicht vereinbar ist.

Na_2O-Gehalt abnimmt, durch Einbau von CaO jedoch vergrößert wird, wäre mit dem aufweitenden Einfluß der Na-Ionen auf benachbarte SiO_4-Bindungen und einer ähnlichen, aber entgegengesetzten Wirkung von Ca-Ionen in Zusammenhang zu bringen. Bei elementaren Schmelzen wie unterkühltem Selen fällt eine solche Deutungsmöglichkeit fort; eine Verschiedenheit der Temperaturabhängigkeiten von λ_1 und λ_2 ist hier nach den Ergebnissen von HOLZMÜLLER und JENCKEL auch tatsächlich nicht gefunden worden.

4. Das Bestehen von mindestens zwei verschiedenen Nachwirkungsvorgängen mit verschiedenen Aktivierungsenergien verlangt, daß beim Übergang der hochviscosen Schmelze zum festen Glase zuerst der Teilvorgang mit der größeren Aktivierungsenergie stillgelegt wird. In genügend homogenen Schmelzen ist demnach bei ausreichend gleichförmiger Temperaturverteilung eine inselartige Verteilung des Erstarrungsbeginnes vorauszusehen. Der Gegenvorgang hierzu, das beim Entspannen („Kühlen") des erstarrten Glases vorgenommene langsame Wiederauftauen des eingefrorenen Molekularzustandes sollte anderseits zunächst nur den rascher abklingenden Nachwirkungsvorgang aktivieren, so daß der vom Einfrieren der langsameren Vorgänge herrührende Spannungsgehalt unangetastet bleibt. Tatsächlich konnten durch besondere Versuche an makroskopisch und mikroskopisch weitgehend spannungsfreiem optischem Glase Erscheinungen festgestellt werden, die auf das Vorhandensein zahlreicher winziger Spannungsinseln[1]) zurückzuführen sind. Über diese und verwandte Ergebnisse wird in anderem Zusammenhange näher berichtet werden.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität.
15. Oktober 1940.

[1]) Die Entstehung von Spannungsinseln beruht auf den örtlichen Dichteunterschieden der molekularen Glasstruktur. Jede Spannungsinsel besitzt eine bestimmte Spannungs„spitze" und wirkt daher bei mechanischer Beanspruchung des Glases als „Kerbstelle". Ausreichende Höhe der Spannungsspitze führt zur Bildung hohlraumartiger Kerbstellen. Vgl. A. SMEKAL, Erg. ex. Naturwiss. **15** (1936) 106, insbesondere S. 174 f. Glastechn. Ber. **15** (1937) 259, § 7; **16** (1938) 161 f. und 198.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.